

HANS TRUTTWIN

CHE CHEMIE



VERLAG von JOHANN AMBROSIOUS BARTH in LEIPZIG

This Book is the Property of the
California College of Pharmacy

(Department of Pharmacy of the
University of California)

Presented by

J. BAALMAN

Date **AUGUST 26, 1925**

California College of Pharmacy

call

Handbuch der Kosmetischen Chemie

Unter Mitwirkung

von

C. Bachem-Bonn, M. Bachstetz-Berlin, G. Cohn-Berlin, J. Ephraim-Berlin, E. Fonrobert-Wiesbaden, E. Freund-Wien, A. Ganswindt-Dresden-Klotzsche, H. A. Gins-Berlin, H. Haerdtl-Wien, R. Hauschka-Wien, H. Henning-Frankfurt a. M., A. Jolles-Wien, R. Leuteritz-Miltitz b. Leipzig, R. E. Liesegang-Frankfurt a. M., J. Marcuse-Bad Ebenhäusen b. München, C. Neuberg-Berlin-Dahlem, F. F. Nord-Berlin-Dahlem, H. Paschkis-Wien, F. Pinkus-Berlin, A. Reclaire-Miltitz b. Leipzig, E. Saalfeld-Berlin, O. Sprinz-Berlin, H. Truttwin-Wien, E. Unna-Hamburg, R. Wasicky-Wien, R. Weiss-Wien, F. Winter-Wien

herausgegeben von

Dr.-Ing. Hans Truttwin

Mit 28 Abbildungen

CALIFORNIA COLLEGE
of PHARMACY



California College of Pharmacy

Leipzig

Verlag von Johann Ambrosius Barth

1920

R

Copyright by Johann Ambrosius Barth in Leipzig 1920

Alle Rechte vorbehalten.

Vorwort.

Daseinsberechtigung und Zweck des vorliegenden Handbuches habe ich im Einführungskapitel darzulegen versucht.

Die Gliederung ist derart getroffen, daß die ersten Kapitel von den zur Verwendung kommenden Materialien, die letzteren von deren Anwendung in der Kosmetik handeln, während zwischendurch Abschnitte allgemeiner Art, sowie diejenigen über die Grenzgebiete zwischen Medizin und kosmetischer Chemie ihren Platz fanden. Auslassungen über die weltwirtschaftliche Bedeutung, den Rechtsschutz und die Ausstattung der Kosmetika beschließen die Kapitelreihe.

Diese faßt 33 Abhandlungen, die naturgemäß teilweise ineinander greifen. Dadurch wurden bisweilen Wiederholungen unvermeidlich, was jedoch infolge der individuellen Verschiedenartigkeit gerade von Nutzen sein kann. Um dem Leser die erforderlichen Zusammenhänge in der wünschenswerten Vollständigkeit bieten zu können, ist das Inhaltsverzeichnis mit besonderer Sorgfalt abgefaßt worden. Am Schluß eines jeden Kapitels befinden sich Zusammenstellungen über zugehörige Bücherliteratur, auf der letzten Seite eine solche über Werke allgemeinen Inhaltes.

Den Herren Autoren statte ich für ihre Mitarbeit und das freundliche Eingehen auf meine Wünsche hiermit meinen besten Dank ab. Besonders danke ich Herrn Professor Dr. Paschkis-Wien für manchen gern gegebenen Rat und das Interesse, mit welchem er dem Werdegang des Buches folgte. Auch gilt Herrn Dr. F. Zernik-Berlin für sein reges Interesse mein Dank.

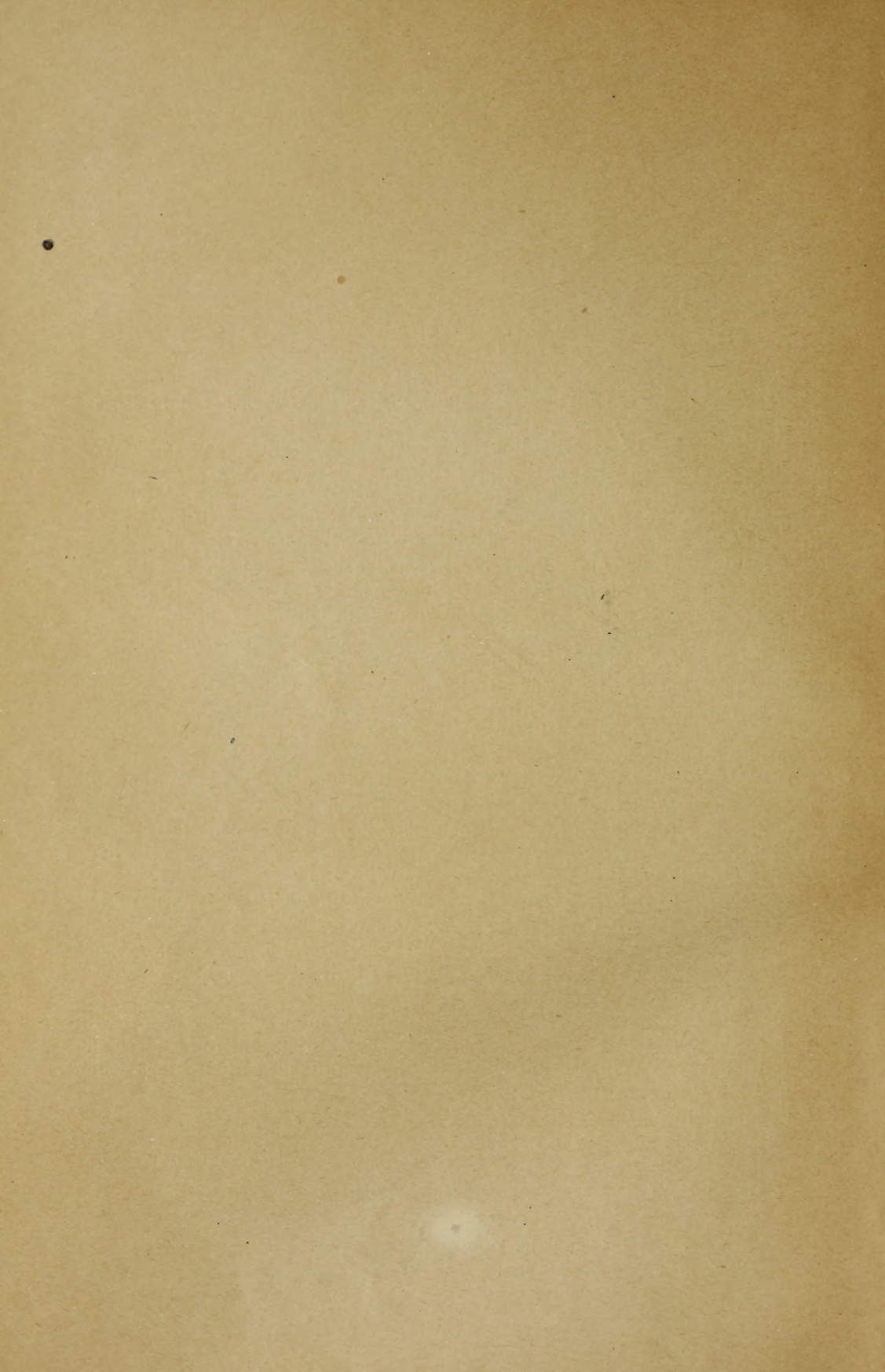
Den Herren Carl Ernst Hinkfuß und Wilhelm Deffke („Wilhelmwerk“-Charlottenburg) bin ich für das sinnige Symbol der kosmetischen Chemie sehr verbunden, durch das die Darbringung der Tribute des Mineral-, Pflanzen- und Tierreiches durch das Morgenland, der Ursprungsstätte der Kosmetik, in ebenso einfacher als klassischer Form zum Ausdruck kommt.

Alles Menschenwerk ist Stückwerk. In der Erkenntnis dieses Wortes richte ich an jeden Interessenten die Bitte, mir durch Zuschriften und Anregungen für den weiteren Ausbau des Buches behilflich zu sein, damit es die gewünschte Daseinsberechtigung auch weiterhin behält.

Prag, Ostern 1920.

VII, Kostelni 18.

Der Herausgeber.



Inhaltsübersicht.

| | Seite |
|---|-------|
| Zur Einführung. Von Dr.-Ing. H. TRUTTWIN-Wien | 1 |
| Kapitel 1. | |
| Geschichte der kosmetischen Chemie. Von Prof. Dr. H. PASCHKIS-Wien | 4 |
| Kapitel 2. | |
| Kosmetische Chemie der pflanzlichen Drogen. Von Prof. Dr. med. et Mg. PH. R. WASICKY-Wien | 7 |
| Allgemeines | 7 |
| Gerbstoffdrogen | 11 |
| Säuredrogen | 15 |
| Drogen mit ausgesprochen hautreizender Wirkung. | 16 |
| Riechstoffdrogen | 18 |
| Stärke und ähnlich verwendete Pflanzenpulver | 27 |
| Schleim- und Gummidrogen. | 30 |
| Stärkekleister- und Eiweißdrogen | 33 |
| Saponindrogen | 34 |
| Luffa | 35 |
| Farbstoffdrogen | 36 |
| Teer | 39 |
| Kapitel 3. | |
| Harze und Balsame in der Kosmetik. Von Prof. Dr. med. et Mg. PH. R. WASICKY-Wien | 42 |
| Allgemeines | 42 |
| Harze | 45 |
| Balsame | 46 |
| Gummiharze | 48 |
| Kapitel 4. | |
| Kosmetische Chemie der tierischen Drogen. Von Prof. Dr. med. et Mg. PH. R. WASICKY-Wien | 50 |
| Beurteilung der tierischen Drogen | 50 |
| Organpräparate | 51 |
| Tierische Fette, Wachse und ähnliche Produkte. | 51 |
| Tierische Riechstoffdrogen | 53 |
| Tierische Teere | 54 |
| Tierische Hautreizmittel | 54 |
| Gelatine und Hausenblase | 55 |
| Badeschwamm | 55 |
| Cochenille | 55 |
| Kapitel 5. | |
| Kosmetische Chemie der mineralischen Drogen. Von Dr. R. HAUSCHKA-Wien | 56 |
| Einleitung. | 56 |
| Chemisch aktive mineralische Drogen | 57 |
| Wasser | 57 |

| | Seite |
|---|-------|
| Schwefel und seine Verbindungen | 59 |
| Kohlenstoff und seine Verbindungen | 66 |
| Salz | 76 |
| Borax | 77 |
| Jod und seine Verbindungen | 78 |
| Alaun | 80 |
| Auripigment | 80 |
| Chemisch inaktive mineralische Drogen | 81 |
| Quarz | 81 |
| Bimsstein | 81 |
| Kalk | 82 |
| Gips | 82 |
| Barytweiß | 82 |
| Magnesia | 82 |
| Talk | 82 |
| Schmirgel | 83 |
| Ton | 83 |
| Umbra, Ocker, Siena | 83 |
| Zinnoxyd | 84 |
| Zinnober | 84 |

Kapitel 6.

| | |
|--|-----|
| Fette und Öle in der Kosmetik. Von Prof. Dr. A. JOLLES-Wien | 85 |
| Allgemeiner Teil | 85 |
| Vegetabilische und animalische Fette | 85 |
| Allgemeines und Zusammensetzung | 85 |
| Gewinnung | 91 |
| Untersuchung | 92 |
| Einzelne Fette und Öle | 97 |
| vegetabilische | 97 |
| animalische | 102 |
| Mineralfette und -öle | 104 |
| Konstitution, Zusammensetzung, Entstehung | 104 |
| Gewinnung | 105 |
| Untersuchung | 107 |
| Einzelne Fette und Öle | 107 |
| Wachsarten | 110 |
| Zusammensetzung, Eigenschaften | 110 |
| Gewinnung | 111 |
| Untersuchung | 112 |
| Einzelne Wachsarten | 113 |
| Verwendung und Wirkungsweise der Fette und Öle in der Kosmetik | 116 |

Kapitel 7.

| | |
|--|-----|
| Die Chemie der kosmetischen Seifen. Von Dr. A. GANSWINDT-Dresden-Klotzsche | 123 |
|--|-----|

Kapitel 8.

| | |
|--|-----|
| Chemie der kosmetischen Salben und des Glyzerins. Von Dr. EUGEN UNNA-Hamburg | 133 |
| Einleitung | 133 |
| Fettsalben und Fettpasten | 134 |
| Reduzierende Salben | 134 |
| Sauerstoffsalben | 145 |
| Deckpasten | 146 |
| Glyzerin | 149 |
| Wassersalben-Pasten | 154 |
| Luftpasten | 156 |
| Kosmetische Verbände und Pflaster | 157 |
| Medikamentöse Leime | 157 |
| Caseinfirnisse | 159 |
| Gelanthfirnisse | 159 |
| Salbenmulle | 160 |
| Guttaperchapflastermulle | 161 |

Kapitel 9.

| | |
|--|-----|
| Die ätherischen Öle in der Kosmetik. Von Dr. A. RECLAIRE-Miltitz bei Leipzig | 164 |
| Allgemeines | 164 |
| Spezielles | 167 |
| Coniferae | 167 |
| Gramineae | 171 |
| Araceae | 174 |
| Iridaceae | 174 |
| Piperaceae | 175 |
| Betulaceae | 175 |
| Santalaceae | 175 |
| Aristolochiaceae | 176 |
| Ranunculaceae | 176 |
| Magnoliaceae | 176 |
| Anonaceae | 177 |
| Myristicaceae | 178 |
| Lauraceae | 178 |
| Cruciferae | 182 |
| Hamamelidaceae | 182 |
| Rosaceae | 182 |
| Leguminosae | 184 |
| Geraniaceae | 185 |
| Zygophyllaceae | 186 |
| Rutaceae | 186 |
| Burseraceae | 190 |
| Euphorbiaceae | 191 |
| Anacardiaceae | 191 |
| Malvaceae | 192 |
| Dipterocarpaceae | 192 |
| Myrtaceae | 192 |
| Umbelliferae | 196 |
| Ericaceae | 198 |
| Oleaceae | 199 |
| Verbenaceae | 199 |
| Labiales | 199 |
| Compositae | 206 |

Kapitel 10.

| | |
|---|-----|
| Synthetische Riechstoffe. Von Dr. GEORG COHN-Berlin | 209 |
| Definition | 209 |
| Geschichtliches | 209 |
| Ausgangsmaterialien | 210 |
| Übersicht der künstlichen Riechstoffe | 212 |
| Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe | 213 |
| Alkohole | 213 |
| Ester und Laktone | 216 |
| Aldehyde | 220 |
| Ketone | 222 |
| Phenole und Phenoläther | 224 |
| Nitroverbindungen | 225 |
| Basen | 226 |
| Darstellung | 227 |
| Nachweis und Prüfung | 238 |
| Verwendung | 238 |
| Volkswirtschaftliche Statistik | 240 |

Kapitel 11.

| | |
|--|-----|
| Die in der Kosmetik gebräuchlichen Farbstoffe. Von Dr.-Ing. HANS TRUTTWIN-Wien | 243 |
| Anorganische Farbstoffe | 244 |
| Organische Farbstoffe | 246 |
| Natürliche organische Farbstoffe | 246 |
| Künstliche organische Farbstoffe | 250 |
| Die Anwendung der Farbstoffe | 252 |

Kapitel 12.

| | |
|---|-----|
| Über den Alkohol. Von Dr.-Ing. F. F. NORD u. Prof. Dr. C. NEUBERG-Berlin-Dahlem | 255 |
| Vorkommen | 255 |
| Bildungsweisen und Darstellung | 255 |
| Eigenschaften | 260 |
| Chemische und physiologische Untersuchung | 262 |

Kapitel 13.

| | |
|--|-----|
| Kosmetische Chemie der Metalle. Von Dr. R. HAUSCHKA-Wien | 269 |
| Aluminium | 270 |
| Chrom | 270 |
| Mangan | 270 |
| Eisen | 271 |
| Zink | 271 |
| Kupfer, Cadmium, Nickel | 272 |
| Silber | 272 |
| Blei | 274 |
| Quecksilber | 275 |
| Wismut | 278 |

Kapitel 14.

| | |
|--|-----|
| Kosmetische Chemie der Säuren und Alkalien. Von Dr. R. HAUSCHKA-Wien | 279 |
| Säuren | 279 |
| Anorganische Säuren | 280 |
| Organische Säuren | 281 |
| Salze | 283 |
| Alkalien | 283 |
| Anorganische Basen | 284 |
| Organische Basen | 285 |
| Salze | 285 |

Kapitel 15.

| | |
|---|-----|
| Der Sauerstoff in der Kosmetik. Von Dr. EWALD FONROBERT-Wiesbaden | 287 |
| Einleitung | 287 |
| Quellen des Sauerstoffes | 288 |
| Reiner gasförmiger Sauerstoff | 288 |
| Sauerstoff in statu nascendi | 292 |
| Ozon | 305 |
| Anwendung des Sauerstoffes in der Kosmetik | 307 |
| Allgemeine Bemerkungen | 307 |
| Spezielle Anwendungen des Sauerstoffes in der Kosmetik | 311 |

Kapitel 16.

| | |
|--|-----|
| Die Gifte in der Kosmetik. Von Prof. Dr. med. C. BACHEM-Bonn | 345 |
| Einleitung | 345 |
| Anorganische Alkalien und Säuren | 346 |
| Salze | 349 |
| Jod | 354 |
| Schwefel | 354 |
| Wasserstoffsuperoxyd | 355 |
| Fettkörper | 355 |
| Glyzerin | 356 |
| Alkohol | 356 |
| Formaldehyd | 357 |
| Verbindungen der Fettreihe | 357 |
| Aromatische Verbindungen | 361 |
| Äther, Öle, Balsame und Harze | 369 |
| Drogen | 371 |

Kapitel 17.

| | |
|--|-----|
| Physikalische Chemie der Kosmetik. Von R. E. LIESEGANG-Frankfurt a. M. | 374 |
|--|-----|

| | Seite |
|-----------------------------|-------|
| Lösungen | 374 |
| Suspensionen | 376 |
| Emulsionen | 376 |
| Kolloide Lösungen | 378 |
| Gallertbildung | 378 |
| Dispersitätsgrad | 379 |
| Adsorption | 379 |
| Seifenwirkung | 380 |
| Benetzung | 381 |
| Viskosität | 381 |
| Hygroskopizität | 382 |
| Gerbung | 382 |
| Färbung | 383 |
| Katalyse | 384 |

Kapitel 18.

| | |
|---|-----|
| Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Geruch. Von Priv.-Doz. Dr. HANS HENNING-Frankfurt a. M. | 385 |
| Die Probleme | 385 |
| Die Homologie des Geruches | 389 |
| Die Analogie des Geruches | 390 |
| Die geruchgebenden Elemente | 390 |
| Die Atomgruppen | 391 |
| Das Geruchsprisma | 393 |
| Die Geruchsbildung | 395 |
| Besondere Erfahrungen über den Chemismus des Geruches | 400 |
| Einfache Gerüche und Geruchsmischungen | 401 |
| Die Intensität des Geruches | 404 |
| Der Geruchswechsel | 406 |
| Die physikalischen Konstanten | 408 |

Kapitel 19.

| | |
|--|-----|
| Desinfektion und Hygiene in der Kosmetik. Von Dr. med. H. A. GINS- Berlin | 412 |
| Desinfektion | 412 |
| Desinfektionswirkung, Prüfung | 412 |
| Spezielle Desinfektionslehre | 412 |
| Physikalisch wirkende Desinfektionsmittel | 416 |
| Chemisch wirkende Desinfektionsmittel | 418 |
| Anwendung der Desinfektionsmittel | 433 |
| Hygiene | 438 |

Kapitel 20.

| | |
|---|-----|
| Frauenhygiene. Von Prof. Dr. H. PASCHKIS-Wien | 443 |
|---|-----|

Kapitel 21.

| | |
|--|-----|
| Anatomie der Haut. Von Prof. Dr. FELIX PINKUS-Berlin | 446 |
| Haut | 446 |
| Haare | 452 |
| Nägel | 458 |

Kapitel 22.

| | |
|--|-----|
| Physiologie der Haut. Von Dr. OSKAR SPRINZ-Berlin-Schöneberg | 461 |
| Einleitung | 461 |
| Innere Sekretion | 461 |
| Resorption | 463 |
| Hautfette | 464 |
| Schweißsekretion | 466 |
| Sinnesorgane der Haut | 467 |
| Die Haut als Schutz | 469 |
| Temperatur der Haut | 471 |
| Hautatmung | 471 |
| Hautelektrizität | 471 |

| | Seite |
|---|-------|
| Stoffwechsel der Haut | 472 |
| Entstehung des Pigmentes und Lichtwirkung | 473 |
| Kapitel 23. | |
| Chemie der Haut. Von Prof. Dr. ERNST FREUND-Wien | 478 |
| Einleitung | 478 |
| Keratin | 479 |
| Elastin | 481 |
| Kollagen | 482 |
| Mucine | 482 |
| Verhornung | 483 |
| Fett | 486 |
| Pigmente | 490 |
| Anorganische Bestandteile | 494 |
| Schweiß | 495 |
| Tränen | 496 |
| Stoffwechsel bei Hauterkrankungen | 496 |
| Kapitel 24. | |
| Die Beziehungen zwischen Dermatologie und Kosmetik. Von Prof. Dr. H. PASCHKIS-Wien | 505 |
| Kapitel 25. | |
| Schminke und Puder. Von Dr. HUGO HAERDTL-Wien | 514 |
| Kapitel 26. | |
| Depilatoria. Von Dr. R. WEISS-Wien | 525 |
| Kapitel 27. | |
| Haarbleich- und -färbemittel | 529 |
| a) Chemischer Teil. Von Dr. M. BACHSTETZ-Berlin-Charlottenburg | 529 |
| Haarbleichmittel | 529 |
| Haarfärbemittel | 530 |
| Physikalisch wirkende Mittel | 531 |
| Chemisch wirkende Mittel | 532 |
| Anorganische Haarfärbemittel | 532 |
| Organische Haarfärbemittel | 535 |
| Allgemeines über Haarfärben | 539 |
| Haarfärbe- und -bleichmittel | 541 |
| b) Ärztlicher Teil. Von San.-Rat Dr. EDMUND SAALFELD-Berlin | 541 |
| Kapitel 28. | |
| Mund- und Zahnpflegemittel. Von Dr. F. WINTER-Wien | 547 |
| Allgemeiner Teil | 547 |
| Spezieller Teil | 549 |
| Zahnpasten | 549 |
| Zahnpulver | 554 |
| Mundwässer | 554 |
| Kapitel 29. | |
| Kosmetische Bäder. Von Dr. JULIAN MARCUSE-Bad Ebenhausen bei München | 558 |
| Einleitung | 558 |
| Das Wasser als Mittel zur Hautpflege | 558 |
| Das Wasser als Mittel zur Abhärtung | 562 |
| Die Modellierung der Abhärtung | 563 |
| Bäder mit Zusätzen | 565 |
| Reizmildernde Bäder | 565 |
| Hautreizende Bäder | 566 |
| Verschiedene kosmetische Bäder | 570 |

Kapitel 30.

| | |
|--|-----|
| Chemisch-kosmetische Technologie. Von Dr. F. WINTER-Wien | 571 |
| Einleitung | 571 |
| Allgemeine Technologie | 573 |
| Lösungen | 574 |
| Emulsionen | 575 |
| Kosmetische Fette und kombinierte Fettkörper | 580 |
| Fettende Mischungen (Pomaden) | 581 |
| Nichtfettende Mischungen (Cremes) | 586 |
| Schleime | 588 |
| Fluide | 589 |
| Trockene Pulver | 589 |
| Pasten und plastische Massen | 592 |
| Fassionierte Kosmetika | 595 |
| Salze | 597 |
| Konservierung der kosmetischen Mittel | 597 |
| Parfümierung der kosmetischen Mittel | 598 |
| Färbung | 600 |
| Spezielle chemische Technologie der Kosmetika | 602 |
| Eigentliche Parfums | 602 |
| Toilettecremes | 607 |
| Brillantines | 610 |
| Haarbefestigungsmittel | 611 |
| Glyzerinpräparate | 612 |
| Mandelpasten | 613 |
| Schönheitsmilch | 614 |
| Mund- und Zahnpflegemittel | 616 |
| Puder und Schminken | 616 |
| Enthaarungsmittel | 616 |
| Nagelpflegemittel | 617 |
| Haarfärbemittel | 618 |
| Salze | 623 |
| Räuchermittel | 623 |
| Seifen | 624 |
| Diverse Kosmetika | 628 |
| Spezielle Parfümierungstechnik | 631 |

Kapitel 31.

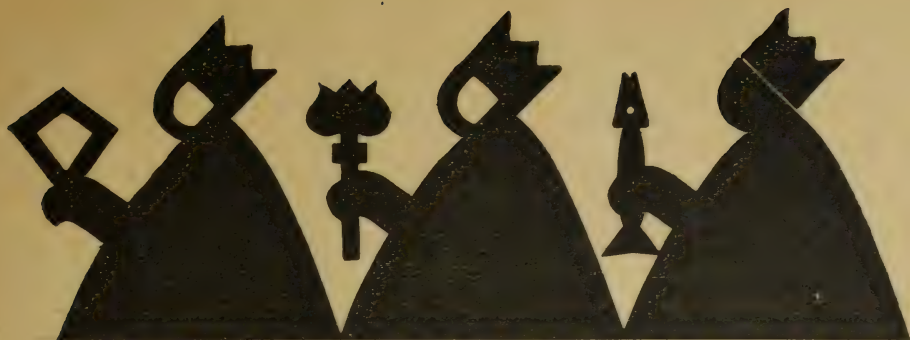
| | |
|---|-----|
| Der gewerbliche Rechtsschutz in der kosmetischen Industrie. Von | |
| Patentanwalt Dr. JULIUS EPHRAIM-Berlin | 635 |
| Patentwesen | 635 |
| Gebrauchsmuster | 660 |
| Geschmacksmuster | 665 |
| Warenzeichen | 665 |

Kapitel 32.

| | |
|--|-----|
| Weltwirtschaft und Statistik. Von R. LEUTERITZ-Miltitz bei Leipzig . | 677 |
| Einleitung | 677 |
| Afrika | 682 |
| Amerika | 684 |
| Asien | 686 |
| Australien | 691 |
| Europa | 692 |

Kapitel 33.

| | |
|---|-----|
| Die Ausstattung der Kosmetika und ihre kommerzielle Verwertung. | |
| Von Dr. F. WINTER-Wien | 707 |

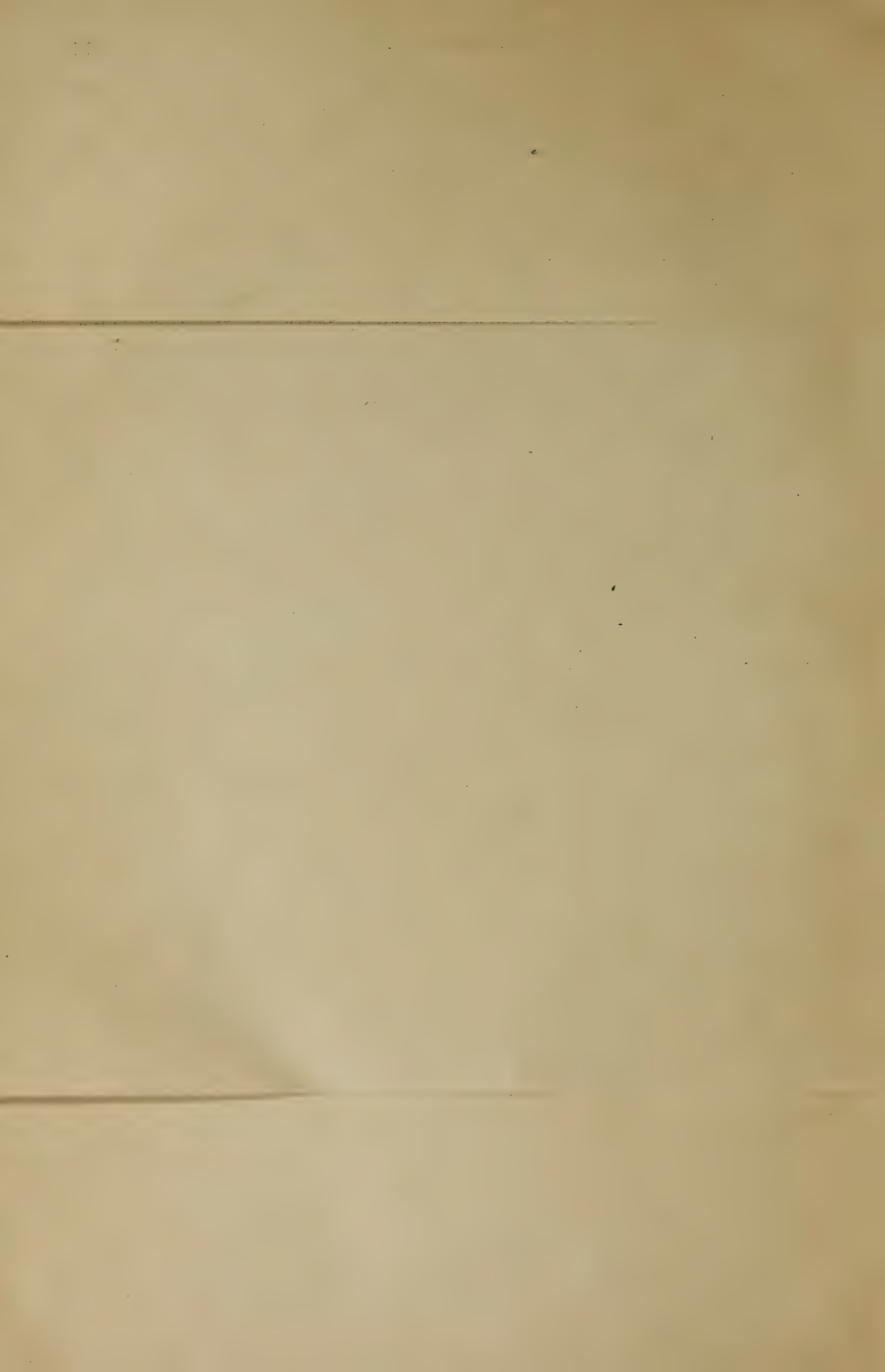


Druckfehlerberichtigung.

In Kapitel 8: „Chemie der kosmetischen Salben und des Glyzerins“ von Dr. Eugen Unna-Hamburg muß es auf Seite 154 richtig heißen:
Ph. Amend, Die Behandlung hartnäckiger Initialsklerosen mit Pepsin + HCl-Umschlägen. Derm. Woch. 1916 S. 307.
P. G. Unna, Über Dunstumschläge mit Verdauungsflüssigkeit. Ebenda Bd. 62 S. 403.

bei ihr tatsächlich vorhandene Wirkungen gewisser Zubereitungen, z. B. von Kamille in Haarwässern, ohne allerdings eine Erklärung für sie zu finden. Die Mystik arbeitet mit symbolischen Mitteln, z. B. „Lilien“-Präparate, während beispielsweise die Anwendung von Froschlaich gegen Sommersprossen auf Aberglaube beruht.

Unter weitgehendster Ausnützung der Eitelkeit des Menschen werden diesem oft Dinge angetragen, die keinen oder fast keinen Nutzen stiften können: Hierher gehören die Busenmittel, die Nährpulver für schöne Formen u. dgl. Öffentliche





Zur Einführung.

Der bewunderungswürdige Aufstieg der theoretischen und angewandten Chemie wäre nicht möglich gewesen, wenn nicht die stete Verknüpfung von Theorie und Praxis den Deus ex machina gebildet hätte, der zu immer neuen Taten vorwärtstriebe. Infolge Befruchtung durch die kritisierende, streng denkende Wissenschaftlichkeit ist der Empirie auf fast allen Zweigen chemischer Betätigung nach und nach der Boden entzogen worden. Der rastlosen Pionierarbeit wissenschaftlich gebildeter Chemiker ist es zu danken, daß die Chemie und Technologie der Farbstoffe, der pharmazeutischen Präparate, der Alkaloide, des Kautschuks, der Balsame und Öle die bisherigen Triumphe haben feiern können.

Auf jenen Gebieten, wo die Wissenschaftlichkeit noch nicht bis zur tiefsten Erkenntnis vorgedrungen ist, wo die Beeinflussung der Praxis durch die Theorie noch nicht den Endzweck bedeutet, dort wo dieses treibende Agens überhaupt noch fehlt, zieht man natur- also entwicklungsgemäß noch nicht diejenigen Vorteile, die man billig sollte ziehen dürfen.

Das mit dem Ausdruck „Kosmetik“ belegte Wissens- und Schaffensgebiet gehört noch zu diesen Stiefkindern der Gelehrtenwelt.

Kosmetik und Heilkunde haben die gleichen Wurzeln: Empirie und Mystik bzw. Aberglaube. Die Empirie hat immerhin manches für sich, denn man erkennt bei ihr tatsächlich vorhandene Wirkungen gewisser Zubereitungen, z. B. von Kamille in Haarwässern, ohne allerdings eine Erklärung für sie zu finden. Die Mystik arbeitet mit symbolischen Mitteln, z. B. „Lilien“-Präparate, während beispielsweise die Anwendung von Froschlaich gegen Sommersprossen auf Aberglaube beruht.

Unter weitgehendster Ausnützung der Eitelkeit des Menschen werden diesem oft Dinge angetragen, die keinen oder fast keinen Nutzen stiften können: Hierher gehören die Busenmittel, die Nährpulver für schöne Formen u. dgl. Öffentliche

Warnungen nützen hier wenig, während für direkt Schädliches, wie Bleipräparate, Nitrobenzol, p-Phenylendiamin, Methylalkohol usw. gesetzgeberische Verbote mehr Erfolg haben.

Der verderbliche Einfluß der Kurpfuscher und Marktschreier fand hier in der Kosmetik ein fruchtbares Feld seiner Betätigung, Profitgier und Sachunkennntnis konnten hier wie kaum auf einem zweiten Gebiet ihre Wurzeln schlagen — die Legion von Geheimmitteln und Geheimmittelchen mit ihrer oft unlogischen, bisweilen den Organismus geradezu schädigenden Zusammensetzung und einer oft skrupellosen Reklame ist Beweis genug für die traurige Rückständigkeit dieses Gebietes.

Damit sollte endlich und gründlich aufgeräumt werden und zwar tritt in erster Linie an uns wissenschaftlich denkende Chemiker die Forderung heran, hier nachhaltig einzugreifen. Mit Ausnahme von Wissenschaftlern in einigen wenigen führenden Fabriken kosmetischer Richtung und in Untersuchungs-Laboratorien hat sich höchst selten ein ernster Forscher mit Problemen, die dieses Gebiet streifen und deren es eine reichliche Menge gibt, eingehend befaßt. Vielen von uns auch galt dies Geschäft bisher nicht für „sauber“ genug, doch ein gründlicheres Befassen mit ihm dürfte uns bald eines Besseren belehren.

Beispielsweise ist für chemische Forschung und ärztliche Wissenschaft ein gleich ernstes und wichtiges Problem der Kosmetik, ein allen Anforderungen genügendes Haarentfernungsmittel zu finden. Jeder ernste Dermatologe klagt über die Unzulänglichkeit der bisherigen Präparate. Es gibt bis heute noch kein Depilatorium, das ganz den Erwartungen entspricht, die man von einem solchen hegen muß. Man hat es noch nicht einmal in der Hand, Haare vorübergehend oder dauernd zu entfernen. Wie weit man bisher noch von einer restlosen Lösung des ganzen Problems entfernt ist, zeigt ein Verfahren, das erst nach 1½ jähriger (!) Anwendung seinen Zweck erreichte: es handelte sich um eine Salbe mit einem Gehalt an Thalliumazetat. Unbegrenzt haltbar und geruchlos, sofort anwendbar, die Haut nicht angreifend, rasch und restlos wirkend und bequem in der Handhabung: Das sind die Forderungen, die an ein zweckentsprechendes Haarentfernungsmittel gestellt werden müssen.

Bahnbrechende Neuerungen auf dem Gebiete der Kosmetika können nur durch ernstes systematisches Forschen berufener Männer gezeitigt werden. Ein Hand-in-Hand-Arbeiten der Chemiker- und Ärzte-Gelehrten wäre hier notwendig; aus einer derartigen Zusammenarbeit, die zurzeit auch bei Chemikern der pharmazeutischen Richtung noch immer nicht den wünschenswerten und notwendigen Grad der Vollkommenheit aufweist, dürfte sich manche Anregung und damit mancher Erfolg entwickeln. Dem Chemiker fehlt oft das für seine Forscherarbeiten nötige Rüstzeug in therapeutischer und physiologischer Beziehung; sind diese Lücken durch hinreichende Kenntnisse dermatologischer Krankheitserscheinungen, der physiologischen Chemie der Haut, der Haar- und Horngebilde und ihrer Sekrete im normalen und abnormalen Zustand und durch ein Zusammenarbeiten mit dem Arzt ausgefüllt, so kann er mit erfolversprechenden Grundlagen an die Lösung der Aufgaben herantreten, die ihm die kosmetische Chemie stellt.

Die kosmetische Chemie ist ein Zweig der angewandten Chemie und befaßt sich mit der Erforschung und Auswertung chemischer Probleme, die auf die Erhaltung der Schönheit des Menschen hinielen.

Der Grund für die Rückständigkeit der kosmetischen Chemie ist demnach darin zu suchen, daß dem ernstesten chemischen Forscher die Notwendigkeit gründlichen Studiums noch von keiner Seite dringlich und konzentriert genug nahe-

gelegt und sein Interesse dafür wachgerufen wurde, was vor allem Aufgabe der Literatur ist.

Das vorliegende Werk stellt einen bescheidenen Versuch dar, im wissenschaftlich denkenden und arbeitenden Chemiker das Interesse für das an Problemen reiche Gebiet der kosmetischen Chemie zu wecken und sie auf eine breite wissenschaftliche Grundlage zu stellen. Hierbei sollen die bereits hier und da vorhandenen, in der Literatur zerstreuten guten Artikel gesichtet und geordnet und so ihrer eigentlichen Bestimmung zugeführt werden.

Sollte der entwickelte Gedankengang des Herausgebers bei den Fachleuten Anklang und Widerhall finden, so wäre seinen Wünschen, die er dem Buch mit auf den Weg gibt, Genüge getan.

Dr.-Ing. Hans Truttwin.

Kapitel 1.

Geschichte der kosmetischen Chemie.

Von Prof. Dr.-H. Paschkis-Wien.

Der Wunsch, sich zu schmücken und zu verschönern, sowie die Bemühung und Kunst, das zu erreichen, die Kosmetik, sind so alt wie das Menschengeschlecht. Die Geschichte der Kosmetik wäre also ein Teil der Kulturgeschichte überhaupt. Als kosmetische Chemie wäre die Wissenschaft zu bezeichnen, welche sich damit beschäftigt, einerseits die erfahrungsgemäß als kosmetische erkannten Mittel in ihre wirksamen Bestandteile zu zerlegen — Analyse —, andererseits Zusammensetzungen von Stoffen und Mitteln zu finden, welche voraussichtlich kosmetische Wirkung haben — Synthese. In diesem zweiten Teile, und zwar im rein empirischen Sinne, ist die kosmetische Chemie natürlich ebenso alt als die Kosmetik selbst, denn es haben sicherlich die Menschen schon frühestens gewußt, durch Mischen zweier Farben eine dritte neue auf die Haut zu bringende zu erzeugen und durch Zerquetschen von zwei Arten riechender Blätter eine neue gemischt riechende Masse herzustellen. Von dieser roh empirischen Mischkunst zu den feinen kosmetischen Mischungen der alten Ägypter oder zu den merkwürdig zusammengesetzten Aromata der Chinesen mag es allerdings Jahrtausende gedauert haben, ist aber doch nur ein kleiner Schritt. Diese mehr oder minder komplizierte Synthese nun ist ein Zweig der pharmazeutischen Chemie und schon recht beträchtlichen Alters, während der analytische Teil, die Aufsuchung der wirksamen Bestandteile und deren Reindarstellung bis auf den Alkohol, dessen Entdeckung den Arabern zugeschrieben wird, jüngsten Datums ist. Die eben erwähnte Zusammensetzung einzelner Drogen zu einem kosmetischen Medikament war zunächst Sache der Priesterärzte, dann im klassischen Altertum das Geschäft besonderer Händler und Fabrikanten, welche namentlich nach der Aufschließung der ganzen damals bekannten Welt durch Griechen und Römer die Ergebnisse der älteren Kultur des Orients kennen gelernt haben mochten und die Erzeugnisse der fernsten Gegenden für den Modegebrauch der vornehmen Welt sammelten und verkauften. Vorschriften für solche Kompositionen und deren Autoren sind uns aus dem alten Ägypten (Papyrus Ebers) dann aus dem Rom der Kaiserzeit (Ovid, Plinius, Martial) erhalten. Daß Griechen und Römer schon über gewisse Kenntnisse der kosmetischen Chemie verfügt haben, geht aus der von ihnen geübten Verwendung mancher Präparate hervor. Künstlichen Zinnober für rote Schminke kannte man in Athen; Minium, Bleiweiß, kohlen-saures Natron in Rom; selbst manches über die Darstellung kosmetisch-chemischer Präparate ist uns überliefert; ein bleihaltiges Öl zum Haarfärben wurde vom

römischen Parfümeur Nicero wahrscheinlich durch Digestion von Öl, essigsames Blei zu gleichem Zwecke durch Digestion von Blutegeln mit Essig in Bleigefäßen (Plinius) erzeugt; ein Pomadenkörper wird durch Kochen von Talg mit aromatischem Wein hergestellt (Dioscorides), andere Fette und Öle durch Waschen, Bleichen gereinigt, endlich wohlriechende Pomaden und Duftöle fast wie jetzt durch Infusion à chaud erzeugt und miteinander gemischt, wobei uns auch die verwendeten selbstverständlich aus den entferntesten Ländern importierten Drogen mitgeteilt werden.

Die ersten Jahrhunderte der christlichen Zeitrechnung sind für uns stumm; erst die alten arabischen Ärzte des 9.—11. Jahrhunderts, Rhazes, Avicenna, Mesue der Jüngere bieten wieder reichliche Ausbeute. Bei ihrer großen Vertrautheit mit der griechischen Literatur hatten sie die römischen und griechischen Vorschriften übernommen und sie durch solche aus dem sybaritischen Morgenlande stammende vermehrt. Das Andenken der wissenschaftlich so außerordentlich hochstehenden Araber wird in der Chemie durch den arabischen Namen eines der wichtigsten Körper, des Alkohols erhalten, welcher Namen Al Kohl das Feinste einer Sache (ursprünglich die schwarze Augenschminke, Schwefelantimon) bedeutet. Die arabischen Vorschriften mitsamt vielen schon auf chemischem Wege hergestellten Körpern, über deren Darstellung nichts überliefert (oder was vorläufig noch unbekannt) ist, wurden dann von den abendländischen Ärzten übernommen und der wissenschaftlichen Mode, den Sitten und Kenntnissen der Zeit entsprechend durch viele oft abenteuerliche Mittel vermehrt. Die Werke der Trotula aus Salerno, der Chirurgen Henri de Mondeville und Guy de Chauliac (11.—14. Jahrhundert) bringen wohl keine Beschreibung der Herstellung kosmetischer Präparate, dagegen eine große Zahl von dergleichen Rezepten, aus denen die Bekanntschaft mit künstlich erzeugten chemischen, kosmetisch wirkenden Stoffen z. B. Sublimat, Brasilholz mit Alaunlösung infundiert (also ein Farblack) hervorgeht. In der folgenden Zeit, der Renaissance, im 15. bis zur Mitte des 17. Jahrhunderts erweiterten sich, wie wir aus den Schriften von Ärzten und anderen Gelehrten (J. B. Porta, bedeutender Physiker 1540—1615) erfahren, die diesbezüglichen chemischen bzw. pharmazeutischen Kenntnisse, wir lesen von Bleiglätte, essigsamem Blei, Kupferoxydammoniak von schwefligsauren Dämpfen, welche zu kosmetischen Zwecken gebraucht wurden, über deren Chemie erfahren wir nichts. Nur hier und da finden sich völlig rationelle Rezepte für chemische kosmetische Produkte, so gibt Pedemontanus ein Rezept für Seife „Alaun (Alumen catinum genannt) drey theil, Vngeleschten Kalch ein theil, starke Laug drey maß, Baumöl ein maß“ gemischt mit einem Eiklar, einer Schüssel voll Ammelmehl und Vitriol und 3 Stunden gerührt; nach 24 Stunden ist die Seife fertig; ein anderes für Gesichtsgelée „hirtzenhorn gefeilet in Wasser sieden, bis etwas dick und daß Wasser feisst worden“, dann Bohnenmehl dazu mischen, daraus kleine Zeltlin machen, im Schatten trocknen lassen, ebenso Helffenbein mit Wierrauch und Vischblatern. Selbstverständlich findet man bei dem gelehrten Mann auch alle möglichen und unmöglichen Depilatorien von Harzmischungen und Pflaster bis zum Kalk und bis zum Auripigment. Wenn die Vorschriften ihrer zeitgemäßen Zusätze und Verbrämungen entkleidet werden, so könnten sie in irgendeinem Rezeptbuch der letzten 50 Jahre stehen. Wenn es sich nicht um allgemeine Rezeptbücher, wie z. B. das des Porta handelt, in welchem sich auch Vorschriften für Haus, Küche und Keller finden (ähnlich wie in alten und selbst auch neuen Manualien), so sind fast alle hierher gehörigen Bücher von dem Cinquecento an bis auf die Neuzeit eigentlich ärztliche kosmetische und tragen den Stempel davon schon in ihrem Titel.

G. Marinello, Gli ornamenti delle donne, 1562; Alex. Pedemontanus, Weiberzierung ins Deutsche übertragen 1575, der Galanteriearzt 1702 usw. Neuent-

deckte Geheimnisse von der Schönheit der Damen 1704. In diesen und anderen Schriften finden sich immer zunächst die verschiedenen kosmetischen Krankheiten und Anomalien und dann bei jedem Kapitel die dafür empfohlenen Mittel, sowie ev. die Zusammensetzung und Bereitung dieser. Das ist auch die Art der unzähligen kosmetischen Bücher und Schriften, welche seit den letzten 30 Jahren des vergangenen Jahrhunderts bis heute erschienen sind und noch erscheinen; fast durchwegs sehr hübsch ausgestattet und, was man so nennt, populär geschrieben, erfüllen sie höchstens spekulative Zwecke für den Buchhändler-Verleger oder für den Händler mit Schönheitsmitteln, welche in solchen Büchern gern und oft empfohlen werden; Belehrung wird darin weder in pathologischer noch in chemischer Hinsicht erteilt.

Zwei Bücher aus dem Anfang des 19. Jahrhunderts nähern sich bereits dem Standpunkte einer wirklichen kosmetischen Chemie. *Kalopistria* oder die Kunst der Toilette für die elegante Welt von Dr. J. B. Trommsdorff, Professor der Chemie, Erfurt 1805; es enthält vorerst die Pharmakognosie der in Betracht kommenden Drogen, dann die Apparatur zur Bereitung der Parfüms, und endlich die Zubereitung der verschiedenen kosmetischen Präparate. Daß dabei auch eigentlich kosmetische Vorschriften nicht fehlen, ist in Berücksichtigung der Zeit begreiflich. Die elegante Chemie oder Anweisung zur Bereitung der zur Toilette gehörigen Parfüms von Joh. Konr. Gütle, Lehrer der Mathematik und Chemie, Ulm 1818, enthält ebenfalls vorerst eine Beschreibung der hierher gehörigen pflanzlichen und mineralischen Drogen, sodann Vorschriften über Bereitung und chemische Prüfung der verschiedensten Schönheitsmittel, endlich wie das vorgenannte eine große Zahl von kosmetischen z. T. auch nicht hierher gehörigen Vorschriften. Diese sowie die in der Einleitung gegebene Anpreisung eigener Präparate samt deren Preis verderben das im Hinblick auf die Entstehungszeit vortreffliche mit zahlreichen Literaturnachweisen versehene Buch¹⁾.

Das Buch „*Les odeurs des parfums et de Cosmétiques* par S. Piesse, Paris 1877²⁾ endlich bringt Theorie der Gerüche (Physikalisches, Einfluß von Licht und Farbe usw.), Naturgeschichte der Parfüms vegetabilischen und animalischen Ursprungs, Fabrikation, kosmetische Präparate, Verfälschungen, Hygiene, Handel. Es bildet den Übergang zu den ganz ausgezeichneten Fabriksberichten der Firmen Roure-Bertrand fils, Grasse und Schimmel & Co., Miltitz, welche beide nebst Bemerkungen über Handel-, Zoll- Verkehrsverhältnisse stets vortreffliche botanische und chemische Artikel bringen.

Eine eigentliche kosmetische Chemie hat bisher nicht existiert und soll erst mit dem gegenwärtigen Buche inaugurirt werden.

¹⁾ Die beiden genannten Bücher sind in meinem Besitze und aus diesem Grunde etwas genauer behandelt. Von anderen möglicherweise um diese Zeit erschienenen Schriften ist mir nichts bekannt.

²⁾ Französische Übersetzung der englischen Originalausgabe.

Kapitel 2.

Die pflanzlichen Drogen in der Kosmetik.

Von Prof. Dr. med. et Mr. ph. R. Wasicky-Wien.

Mit 8 Abbildungen.

Zu den ältesten Mitteln, die kosmetischen Zwecken dienen, gehören zweifellos die pflanzlichen Drogen. In diesem Punkte weisen die Verhältnisse in der Kosmetik eine große Ähnlichkeit mit jenen der Heilmittel auf, die auch zunächst überwiegend dem Pflanzenreiche entnommen waren. Die weitere Entwicklung war dadurch gekennzeichnet, daß man mit der Zunahme und der Vertiefung der Kenntnisse die wirksamen Prinzipien der Drogen von den übrigen Ballaststoffen abtrennte und in Verwendung zog. Immerhin nehmen die Pflanzendrogen auch noch gegenwärtig einen erheblichen Teil der *Materia cosmetica* ein. Doch muß das Streben dahin gehen, die Drogen, soweit es angeht, durch exakt herstellbare, in ihren Wirkungen wohldefinierte chemische Individuen oder deren Gemenge zu ersetzen und sich derart von den Ungleichmäßigkeiten, die allen lebenden Gebilden anhaften müssen, freizumachen. In einigen Fällen freilich bieten gerade die von der Natur gelieferten Produkte, die wir als Drogen bezeichnen, so günstige Eigenschaften, daß es als unzweckmäßig angesehen werden müßte, sie durch viel schwieriger darzustellende Mittel zu verdrängen.

Üblicherweise legt man die Bezeichnung Droge Produkten bei, die aus dem Pflanzen- oder Tierreich stammen und in ihren Eigenschaften noch engere Beziehungen aufweisen zu den Organismen, von denen sie sich herleiten. Es sind ganze Pflanzen oder Tiere oder deren Teile, die entweder einfach getrocknet werden oder bei der Gewinnung einem besonderen Zubereitungsprozeß unterliegen. Ferner zählt man bestimmte normale oder pathologische Ausscheidungsprodukte von Pflanzen oder Tieren oder aus den Organismen gewonnene Produkte zu, die sich durchwegs als komplizierte Gemenge darstellen und deren Beurteilung auf Methoden fußt, die im Wesen jenen gleich sind, die für die Drogen im engeren Sinne gelten. Als Pflanzendrogen finden alle Organe der Pflanzen bzw. deren verarbeitete Produkte Verwertung. Abgesehen von jenen wenigen Ausnahmen, in denen zu kosmetischen Zwecken keine weitere Gliederung in Wurzel, Stamm und Blatt aufweisende Pflanzen verwendet werden, sind es durchwegs hochdifferenzierte Pflanzen, deren Teile oder die im ganzen die Drogen bilden. Das dem praktischen Unterricht in der

Drogenkunde zugrunde gelegte System teilt die Drogen nach dem verwendeten Pflanzenorgan in mehrere Gruppen ein und unterscheidet¹⁾:

1. Drogen, deren Stammpflanzen keine Gliederung in Stamm, Blatt und Wurzel aufweisen (Thallophyten, Lagerpflanzen).
2. Blattdrogen, Folia. Die Drogen bestehen aus ganzen Blättern oder Blattteilen.
3. Blütendrogen, Flores. Die Drogen dieser Gruppe sind Blütenstände, Blüten oder Blütenteile.
4. Samendrogen, Semina, bestehen aus ganzen Samen oder deren Teilen.
5. Fruchtdrogen, Fructus, sind Fruchtstände, Früchte oder Fruchtteile.
6. Drogen, die aus ober- und unterirdischen Achsen bestehen.
 - a) Holzdrogen, Ligna, bestehen aus dem Holzteil von Stämmen und deren Verzweigungen, seltener von unterirdischen Organen.
 - b) Rindendrogen, Cortices, bestehen aus dem Rindenteil von Stämmen und deren Verzweigungen, seltener von unterirdischen Organen.
 - c) Achsendrogen, Caules (Stipites), sind Stücke ganzer Achsen (Zweige, Aststücke).
 - d) Drogen aus unterirdischen Organen bestehend, und zwar Wurzeln und Wurzelstöcke, Radices und Rhizomata. Hierher zählen die Knollen, Tubera, und die Zwiebeln, Bulbi.
7. Drogen, die aus Zelleinschlüssen (z. B. Stärke), einzelnen Zellen oder Organanhängen (Haaren, Fasern, Drüsen) bestehen.
8. Andere Drogen, z. B. Opium, Harze.

In allen Fällen bildet die pflanzliche Zelle in ihrer Vielgestaltigkeit das Element der Drogen, die sich aus ganzen Zellen oder bestimmten Zellbestandteilen zusammensetzen. In den Drogen erscheint die Zelle nicht in ihrer ursprünglichen in der lebenden Pflanze innegehabten Form, sondern sie ist infolge der mit der Gewinnung der Droge einhergehenden Prozesse mannigfache Wandlungen eingegangen, die allerdings nicht augenfällig zu sein brauchen. So sehen wir regelmäßig die Zellkerne geschwunden, die Zellinhaltsstoffe haben sich chemisch und physikalisch geändert und sind allenfalls an sekundäre Lagerstätten gewandert. Häufig ist im mikroskopischen Bild der Droge nur die aus Zellulose oder deren Metamorphosen sich aufbauende Zellwand als einziges Element der Zelle sichtbar. Bei den höheren Pflanzen setzen die Zellen, so wie sie auseinander durch Teilung hervorgegangen sind, größere Verbände zusammen, die den Namen Gewebe führen. Auf Grund ihrer Funktion und ihrer relativen Lage in den Pflanzenorganen vereinigt man die Gewebe zu höheren Einheiten, den Gewebssystemen. Als solche sind zu nennen das Hautgewebssystem, das Stranggewebssystem und das Grundgewebssystem.

Als Hautgewebssystem bezeichnet man die oberflächliche Schichte der Pflanzen, die aus einer einfachen Lage von Zellen (Epidermis) oder einem die Epidermis ersetzenden dickeren Zellmantel, dem Kork bzw. der Borke, besteht. Das Stranggewebssystem, das in der lebenden Pflanze mit der Rolle der Stoffleitung und Festigung betraut ist, setzt sich aus röhrenförmigen und faserartigen Zellen und Zellverschmelzungen zusammen. Der größten Vielgestaltigkeit ist das Grundgewebssystem unterworfen. Die Grundform, von der sich alle übrigen ableiten lassen, bildet das Parenchym, das sich aus Zellen mit nicht sehr stark verdickten Zellwänden aufbaut. Die verschiedene Ausbildung der einzelnen Formen ist bedingt durch die verschiedenen Funktionen, die sie im pflanzlichen Organismus

¹⁾ R. Wasicky, Anleitung für die pharmakognostischen Übungen. Deuticke, Wien 1919.

zu versehen haben (Assimilations-, Speicherparenchym). Einer besonderen Erwähnung bedürfen die sichtbaren Zelleinschlüsse, namentlich die Stärke, die Kristalle aus oxalsaurem Calcium und die Aleuronkörner (= Eiweißkörner).

Eine Einsicht in den inneren Bau der Drogen gewähren die aus einigen Drogengruppen gebrachten Abbildungen.

Die Abb. 1 zeigt eine Oberhaut der Tulpe mit zwei Spaltöffnungen. Letztere

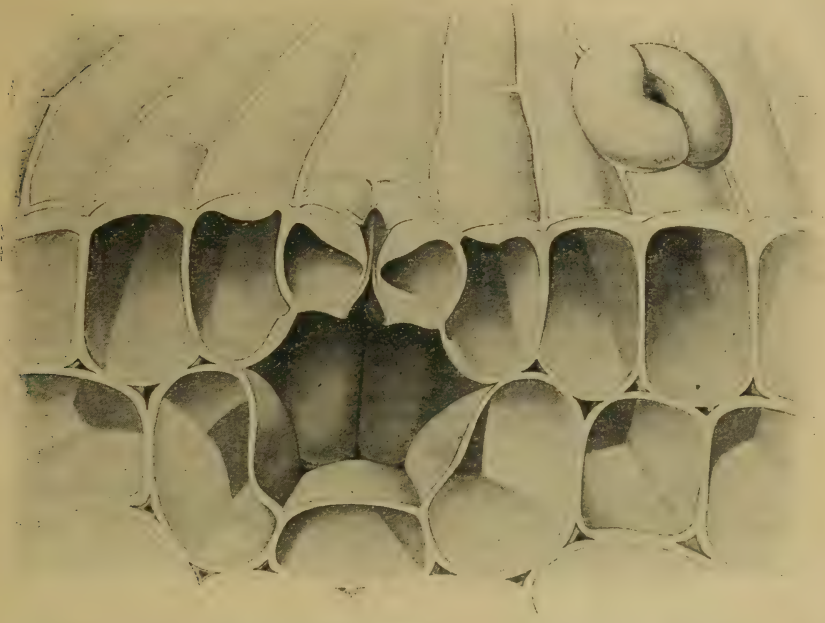


Abb. 1. Oberhaut der Tulpe mit zwei Spaltöffnungen, die linke im Querschnitt, die rechte in der Aufsicht. (Aus Hegi, *Illustr. Flora von Mitteleuropa*, Bd. I, 1908.)

sind Zellenpaare, die durch Schließen und Öffnen des zwischen ihnen liegenden Spaltraumes den Gasaustausch zwischen Außenluft und interzellularen Räumen zwischen den Parenchymzellen, die der Oberhaut anliegen, vermitteln.

Die Abb. 2 zeigt das Stranggewebssystem des Kürbisstengels innerhalb des Grundparenchyms.

Die Abb. 3 zeigt verschiedene Zellformen.

Die für die Kosmetik in Betracht kommenden Pflanzenstoffe sind entweder Verbindungen, die regelmäßig bei jeder Pflanze angetroffen werden oder solche, die sich nur auf mehr oder weniger große Pflanzengruppen beschränken. Zu den ersteren gehören die allgemein verbreiteten Bau- und Arbeitsstoffe des Organismus, Kohlehydrate, Eiweiß und Fett in ihren verschiedenen Erscheinungsformen. Die Stoffe der zweiten Gruppe sind gewöhnlich in bedeutend geringeren Mengen als die ersteren vorhanden, manchmal nur in Bruchteilen eines Prozentes. In der Regel handelt es sich um Sekrete, Exkrete und Abfallstoffe des pflanzlichen Stoffwechsels. Da sie häufig auf den animalischen Organismus stärker einwirken, bilden gerade sie die wertvollsten Bestandteile der Heil- und auch kosmetischen Drogen. Bei den Pflanzendrogen mit organisierter Struktur wird die Wirkung durch die Zellgerüste stark beeinflusst. Denn diese stellen sich als mechanische und zum Teil chemische Hindernisse der Aufnahme des wirksamen Stoffes entgegen.

Nach ihrer Anwendungsweise und nach den dieser Anwendung zugrunde-

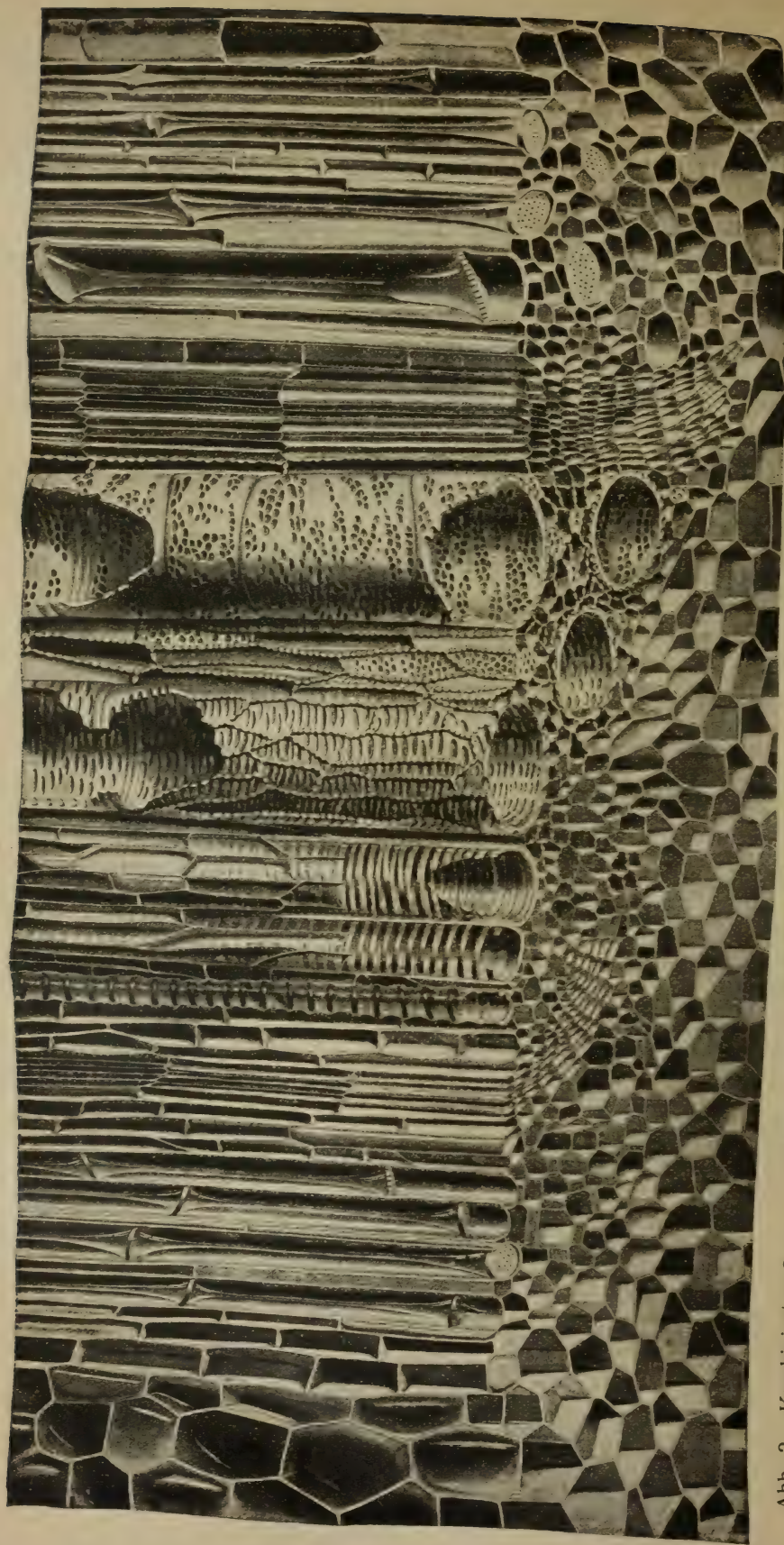


Abb. 2. Kombiniertes Quer- und Längsschnitt durch den Stengel vom Kürbis. Das aus der Stoffleitung dienenden Röhren und langgestreckten Zellen sich zusammensetzende Stranggewebssystem ist in Grundparenchymzellen eingebettet. (Aus Hegi, Illustr. Flora von Mitteleuropa, Bd. I, 1908.)

liegenden Eigenschaften lassen sich aus den in der Kosmetik angewandten Drogen einige größere Gruppen abgrenzen, die im folgenden behandelt werden sollen.

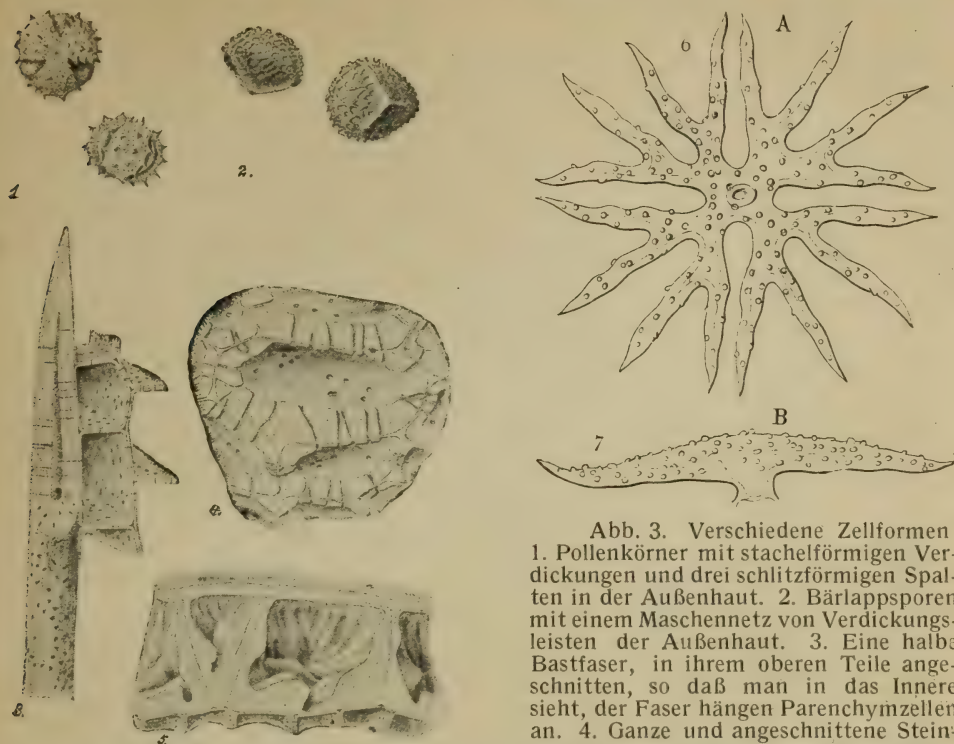
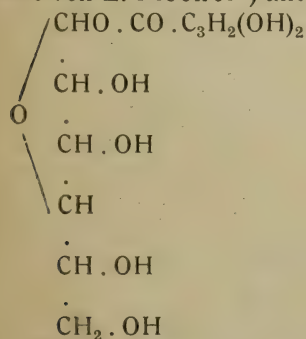


Abb. 3. Verschiedene Zellformen: 1. Pollenkörner mit stachelförmigen Verdickungen und drei schlitzförmigen Spalten in der Außenhaut. 2. Bärklappsporen mit einem Maschennetz von Verdickungsleisten der Außenhaut. 3. Eine halbe Bastfaser, in ihrem oberen Teile angeschnitten, so daß man in das Innere sieht, der Faser hängen Parenchymzellen an. 4. Ganze und angeschnittene Steinzellen (= verdickte Parenchymzellen),

an der einen Seite weniger verdickt. 5. Angeschnittene unregelmäßig verdickte Steinzellen. 6. Einzelliges, knötchentragendes, sternförmig verzweigtes Pflanzenhaar. 7. Einzelliges, T-förmiges, knötchentragendes Pflanzenhaar. (1—5 aus Wasicky, Anleitung f. alle pharm. Übungen 1919); 6, 7 aus v. Vogl, Kommentar z. VII. Ausg. d. öst. Pharm. Bd. 11).

Gerbstoffdrogen.

Die Gerbstoffe sind Substanzen, die im Pflanzenreich weit verbreitet vorkommen. Über ihre Entstehung und biologische Rolle im pflanzlichen Organismus ist man nur mangelhaft unterrichtet. Der Begriff Gerbstoff läßt sich chemisch nicht exakt definieren. Es sind amorphe, selten kristallisierte Verbindungen, wie die von E. Fischer¹⁾ untersuchte l-Galloyl- β -Glucose (β -Glucose-l-galloat), die sich



als identisch mit dem aus dem Rhabarberwurzelstock von E. Gilson dargestellten Glucogallin erwies, ferner das Hamamelistannin aus der nordamerikanischen *Hamamelis virginica* (Witchhazel), nach Freudenberg²⁾ eine Di-galloyl-hexose. Die Gerbstoffe sind in Wasser kolloidal löslich, wobei nach der von W. Moeller³⁾ vertretenen Theorie bei der Auslaugung mit Wasser ein löslicher kristallinischer Stoff als Peptisator die Peptisation des eigentlichen Gerbstoffgels bewirkt. Bestimmte Spaltungs-, Kondensations-, Polymerisations-, Oxydationsprodukte der Gerbstoffe in den

¹⁾ E. Fischer und M. Bergmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **51** (1918), 1760.

²⁾ K. Freudenberg, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **52** (1919), 177.

³⁾ W. Moeller, Collegium 1915, 441 und 1916, 43, 81, 125, 175, 227, 266 u. 311.

Pflanzen, vielfach als Phlobaphene bezeichnet, sind in Wasser nicht löslich. Außerdem gehen die Gerbstoffe in Alkohol und Azeton in Lösung, nicht aber in Äther und Chloroform. Sie schmecken zusammenziehend (adstringierend), geben mit Eiweiß, den meisten Metallsalzen, Alkaloiden Fällungen. Die Intensität der Fällung ist bei den verschiedenen Gerbstoffen eine verschiedene, das Glucogallin z. B. fällt Leim überhaupt nicht. Mit Eisensalzen erfolgen blaue oder grüne Färbungen oder Fällungen, wobei der Ausfall der Reaktion durch andere vorhandene Stoffe (Pflanzensäuren) sehr beeinflusst wird. Chemisch sind sie als Derivate von Phenolen und Phenolcarbonsäuren aufzufassen. So liefern die technisch am meisten angewandten bei der trockenen Destillation Brenzcatechin oder Pyrogallol. Sehr häufig sind sie an Zucker oder Phloroglucin in esterartiger, bei einigen vielleicht auch ätherartiger (glucosidischer) Bindung geknüpft. Als Beispiel sei das Galläpfeltannin, *Acidum tannicum* erwähnt, das nach den gegenwärtigen Anschauungen als eine Penta-(digalloyl)-glucose anzusehen ist, bei der R die durch esterartige Verkettung zweier

$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{R} \\ \diagup \quad \cdot \\ \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{R} \\ \diagdown \quad \cdot \\ \text{O} \quad \cdot \\ \diagup \quad \cdot \\ \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{R} \\ \diagdown \quad \cdot \\ \text{CH} \quad \cdot \\ \diagup \quad \cdot \\ \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{R} \\ \diagdown \quad \cdot \\ \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{R} \end{array}$

Moleküle Gallussäure entstandene Digallussäure darstellt, die wie oben beim Glucogallin an Glucose gebunden ist. Die wesentlichste Eigenschaft der Gerbstoffe ist ihre Fällung des Eiweißes, die auch ihrer gerbetechnischen Anwendung zugrunde liegt. Zu letzterem Zweck eignen sich nicht alle Gerbstoffe in gleicher Weise. Das Wesen des Gerbeprozesses ist trotz der zahlreichen Untersuchungen und der auf letzteren begründeten Hypothesen¹⁾ nicht klaggestellt. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß zunächst die Adsorption des Gerbstoffes an die zu gerbenden Bestandteile der tierischen Haut, sodann sekundäre, wahrscheinlich chemische Veränderungen eine Rolle spielen. In der gleichen Weise ist die Einwirkung der Gerbstoffe auf die lebenden animalischen Gewebe zu kurativen oder kosmetischen Zwecken aufzufassen. Ob es sich nun aber um physikalische oder chemische oder wahrscheinlicher um beide Prozesse handelt, immer ist eine Dichtung der behandelten Gewebe die Folge. Die Blutgefäßen, die mit dem Gerbstoff in Berührung gelangen, werden unter Schrumpfung für die plasmatischen und organisierten Blutbestandteile undurchlässig. Die Hautdrüsentätigkeit wird aus dem gleichen Grunde herabgesetzt und die gesamte Oberfläche der behandelten Haut oder Schleimhaut gegenüber Schädigungen widerstandsfähiger, eine etwa bestehende Entzündung in ihren Symptomen gebessert.

In der Kosmetik werden Gerbstoffpräparate als Adstringentien für die Schleimhaut der Mundhöhle zu Mundwässern, Zahnpulvern und Zahnpasten, gegen Hautröte, Frostbeulen, gegen zu starke Schweißdrüsentätigkeit in Form von spirituösen oder glyzerinhaltigen Lösungen oder Salben und Seifen, allenfalls Gerbstoffextrakten, die Teilbädern zugesetzt werden, gegen Haarausfall, (bedingt durch Schmerfluß, Seborrhoe, zu starke Sekretion der Talgdrüsen, gewöhnlich einhergehend mit Entzündung) für Haarwässer verwendet. Am häufigsten dient die Gallusgerbsäure, *Acidum tannicum*, diesen Zwecken in wäßriger, spirituöser oder glyzerinhaltiger Lösung. Die Gallusgerbsäure wird aus verschiedenen Galläpfeln, hauptsächlich den türkischen und chinesischen Gallen gewonnen. Das Handelspräparat stellt kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge dar, dessen wesentlichen Anteil allerdings die oben geschilderte Pentadigalloylglucose bildet. Das *Acidum tannicum* besteht aus einem gelblichen sehr lockeren und leichten Pulver, das sich in Wasser sehr leicht löst, leicht in Alkohol, zu 8 % in

¹⁾ Vgl. W. Moeller, l. c.

Glyzerin. Eisenoxydsalze geben mit wäßrigen Lösungen einen dunkelblauen Niederschlag, mit stärkeren Verdünnungen eine Blaufärbung.

Von Gerbstoffdrogen wäre zunächst die Chinarinde (*Cortex Chinae*) anzuführen. Sie stammt von verschiedenen Cinchonaarten, Bäumen, die in Südamerika einheimisch sind, gegenwärtig aber auf Java und in Ostindien und anderwärts zur Gewinnung der Medizinaldroge und des Chinins mit seinen Nebenalkaloiden kultiviert werden. Maßgebend für die Anwendung der Chinarinde — sie dient kosmetisch vorwiegend zu Haarwässern — ist ihr Gehalt an Chinagerbsäure. Wie weit sich das Chinin ebenfalls an der Wirkung bei Anwendung auf den Haarboden beteiligt, ist nicht experimentell untersucht. Im Rindenextrakt wird die Chininwirkung wahrscheinlich überhaupt Null sein, eben wegen der Gerbstoffe. Verwendet man dagegen Chinin in spirituöser Lösung als Haarwasser, so kann man sich vorstellen, daß das oberflächlich im Haarboden resorbierte Alkaloid zunächst den dissimilatorischen Stoffwechsel der Zellen stärker herabsetzt, worauf seine Verwendung als „tonisierendes“ Mittel bei bestimmten Formen von Haarausfall zu beziehen ist. Gelangen aber größere Mengen zur Resorption, etwa bei energischem Einreiben konzentrierter Lösungen, dann müßte als Folge der allgemeinen Wirkung des Chinins auf jedes Protoplasma eine Herabsetzung und Schädigung aller chemischen Leistungen der Zellen sich geltend machen.

Als weitere Gerbstoffdrogen sind zu bezeichnen Ratanhiawurzel (*Radix Ratanhiae*), Eichenrinde (*Cortex Quercus*), Salbeiblätter (*Folia Salviae*), Catechu (ein Gerstoffextrakt von *Acacia Catechu*), Blauholz (*Lignum Campechianum*), Hamamelisblätter und Rinde (*Folia et Cortex Hamamelidis*). Die Ratanhiawurzel ist neben Auszügen aus Galläpfeln, Gallusgerbsäurelösungen und Abkochungen der Salbeiblätter das beliebteste Adstringens der Mundhöhle und sehr viele Mund- und Zahnwässer des Handels enthalten Ratanhia. Ihre Stammpflanze *Krameria triandra*, ein Strauch aus der Familie der Hülsenfrüchtler, wächst in Peru. An Gerbstoffen enthält sie 8—9%. Vorteilhaft ist sie durch einheimische Gerbstoffdrogen¹⁾, z. B. Tormentillwurzeln oder Geraniumwurzeln zu ersetzen, da deren Gerbstoffgehalt bis 35 % oder mehr betragen kann. Seltener ist der kosmetische Gebrauch von *Salvia officinalis*, einem Lippenblüter, der im Mittelmeergebiet strauchartig werden kann und in unseren Gegenden als Gartenpflanze häufig gezogen wird. Die Blätter des Salbeis wirken wegen ihres hohen Gerbstoffgehaltes stark adstringierend, welcher Eigenschaft sie ihre Anwendung bei der Therapie der Entzündungen im Bereiche der Mundhöhle verdanken. Eine besondere Erwähnung verdienen die Blätter und die Rinde von *Hamamelis virginica*. Dieser nordamerikanische Strauch wird in seiner Heimat sehr gern als mildes adstringierendes Kosmetikum verwendet. Als wirksam hierfür sind wiederum Verbindungen gerbstoffartigen Charakters anzusehen. Durch die von einer englischen Firma als „Hazeline“ eingeführte Spezialität haben sich Hamamelispräparate auch bei uns als Kosmetika eingebürgert. Das *Lignum Campechianum*, das Kernholz von *Haematoxylon Campechianum*, einem zentralamerikanischen Baum, Catechu und andere Gerbstoffdrogen treten gegen die vorhergenannten an Bedeutung weit zurück.

Da bei der kosmetischen Anwendung die Gerbstoffe direkt auf die zu behandelnde Stelle appliziert werden, läßt sich mit der Gallusgerbsäure allein das Auslangen finden; nur muß entsprechend der gewünschten Wirkung die Konzentration verschieden gewählt werden. Für die Mundhöhle eignet sich am besten die wäßrige, für die Haut eine alkoholische Lösung. Gerbstoffpräparate mit Fetten als Grundlage sind als unzumutbar zu bezeichnen. Werden wäßrige Lösungen

¹⁾ R. Wasicky, Pharm. Post 1917, 785.

oder Seifen verwendet, dann muß durch entsprechende Maßnahmen, durch Quellung der obersten Hautschichten für die Möglichkeit den Gerbstoff in tieferen Zellschichten zur Wirkung zu bringen, Sorge getragen werden.

Der Bewertung der gerbstoffhaltigen Drogen wird deren Gerbstoffgehalt zugrunde gelegt. Gewöhnlich wird freilich keine besondere Gerbstoffbestimmung vorgenommen, sondern man begnügt sich Präparate anzuwenden, die nach „bewährten“ Rezepten hergestellt wurden. Es bedarf aber keiner besonderen Begründung, daß nur Drogen von bekanntem Gerbstoffgehalt sich zur Herstellung zweckmäßiger Präparationen eignen. Meistens erfolgt die Bestimmung der Gerbstoffe in den Drogen nach jenen Methoden, welche die Gerbstofftechnik ausgebildet hat. Die exakteste Methode davon ist die Bestimmung vermittels Hautpulver. In der nach einem bestimmten Verhältnis hergestellten Gerbstofflösung wird der Aschen- und Trockensubstanzgehalt bestimmt. Sodann erfolgt die Ausfällung der Gerbstoffe durch Hautpulver und nun nochmals die Trockensubstanzbestimmung im Filtrat. Die Gewichts Differenz berechnet aus den erhaltenen Zahlen entfällt auf die Gerbstoffe. Einfacher wenn auch minder exakt ist die Bestimmung der Gerbstoffe mit Kaliumpermanganat. Vor und nach Ausfällung mit Hautpulver wird die Oxydationsfähigkeit der organischen Stoffe durch Kaliumpermanganat bestimmt und die Differenz unter Zugrundelegung der Werte für bekannte Gerbstoffe auf diese berechnet. Sehr rasch arbeiten kolorimetrische und Fällungsmethoden mit Leim; doch sind sie im allgemeinen nur für Serienuntersuchungen und unter bestimmten Bedingungen verwertbar¹⁾. Gegen alle genannten Methoden ist einzuwenden, daß sie uns ein mehr oder minder richtiges Bild der Mengenverhältnisse der vorhandenen Gerbstoffe liefern. Da aber den verschiedenen Gerbstoffen ein verschiedener Wirkungswert entspricht, so sind diese Methoden für die Beurteilung des Adstriktionswertes weniger brauchbar und es ist für diese Zwecke die biologische Methode vorzuziehen, die R. Kobert²⁾ angegeben hat und die von diesem Autor selbst und weiter von R. Wasicky³⁾ für die Untersuchungen der Praxis ausgebildet wurde. Die biologische Wertung bestimmt den Adstriktionswert einer Gerbstofflösung mit roten Blutkörperchen. Wird einer Aufschwemmung roter Blutkörperchen eine Gerbstofflösung hinzugefügt, so werden die Blutkörperchen infolge des Fällungsprozesses des Eiweißes mit Gerbstoff klebrig; sie ballen sich zu zusammenhängenden Flocken am Boden des Gefäßes zusammen. Beim Schütteln werden die Flocken aufgewirbelt, setzen sich rasch zu Boden, und die darüberstehende Flüssigkeit wird klar. Man bezeichnet den Vorgang als Agglutination. Die nichtagglutinierten Blutkörperchen erhalten sich einzeln viel länger in der Flüssigkeit schwebend und gehen im Gegensatz zu den durch Gerbstoff veränderten leicht durch mittelharte Filter. Der Erscheinung der Agglutination liegt der gleiche Prozeß zugrunde wie der bei der therapeutischen und kosmetischen Anwendung beobachteten. Daher ist die Blutkörperchenagglutination das beste Maß für die Bewertung der Gerbstoffdrogen. Bei der Durchführung der Wertbestimmung werden abgestufte Verdünnungen der Gerbstofflösung abgemessenen Mengen von Blutkörperchenaufschwemmungen zugesetzt und die eben vollständig erfolgte Agglutination in einem der Reagenzgefäße als Endtiter angesehen. Der so erhaltene Adstriktionswert wird mit jenem bekannter Gerbstoffe, am besten mit jenem der Gallusgerbsäure verglichen.

¹⁾ Vgl. auch Nierenstein in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden VIII. Bd., 259.

²⁾ R. Kobert, Collegium 1916, Nr. 553 u. 554.

³⁾ R. Wasicky, Pharm. Post 1917, 785.

Einige Rezepte von Adstringentien:

Rp. Gleiche Teile von Chinarinde
Salbeiblättern
Gereinigter Holzkohle
werden innigst gemischt.

DS. Zahnpulver (aus dem österr. Arzneibuch).

Rp. Je 25 Teile Sternanis
Gewürznelken
Zimt
Ratanhiawurzel
je 10 Teile Cochenille
Guajakharz

1000 Teile Weingeist werden 8 Tage lang digeriert, ausgepreßt, filtriert und dem Filtrat zugemischt:

1 Teil Thymol
5 Teile Chloroform
2 „ Anethol
10 „ Pfefferminzöl.

DS. Tinctura gingivalis, Mundwasserzusatz (des Anhanges des österr. Arzneibuches).

Rp. Gallusgerbsäure 1 Teil
Weingeist
Glyzerin je 5 Teile
Destill. Wasser 50 „
DS. Bei Seborrhoe mit einem Schwämmchen aufzutragen.

Rp. Gallusgerbsäure
Jodtinktur zu gleichen Teilen.
DS. Zum Bepinseln von Frostbeulen.

Rp. Gallusgerbsäure
Reisstärke je 1 Teil
Federweis 2 Teile werden innigst gemischt.
DS. Puder gegen Hand- und Fußschweiß.

Rp. Gegen übermäßige Schweißsekretion Teilbäder mit Zusätzen von Abkochungen der Eichenrinde oder anderer Gerbstoffdrogen.

Rp. Gallusgerbsäure 2 Teile
Perubalsam 5 „
Rizinusöl 30 „
Franzbranntwein 450 „
DS. Haargeist.

Rp. Tanninseife.
DS. Gegen übermäßige Schweißabsonderung.

Säuredrogen.

Gegen Hautröte, gegen übermäßige Schweißsekretion, gegen Pigmentationen der Haut werden Pflanzendrogen oder aus ihnen hergestellte Präparate verwendet, deren wirksamer Bestandteil durch Pflanzensäuren gebildet wird. Bezüglich der Beurteilung der Säuren sei auf den Abschnitt „Säuren und Alkalien“ verwiesen. Es sei nur hervorgehoben, daß die mit der Wasserstoffionenkonzentration im allgemeinen parallel gehende Säurewirkung bei den Pflanzensäuren häufig zurücktritt gegenüber anderen spezifischen Wirkungen. So verhält es sich z. B. mit der antiseptischen und der epithellösenden Wirkung der Salizylsäure, so mit der Ätzwirkung der lipoidlöslichen Essigsäure, die nur eine geringe elektrolytische Dissoziation aufweist. An dieser Stelle erfordern nur Zitronenscheiben und Essig eine besondere Erwähnung. Zitronenscheiben werden auf rote oder pigmentierte Hautstellen aufgelegt, um eine Besserung zu erzielen. Die gleiche Absicht verfolgen Zusätze von Essig oder häufiger Toiletteessigen zum Waschwasser und zu Bädern. Essigwaschungen sind überdies beliebt zur Herabsetzung der Schweißsekretion. Wenn nun auch die Säuren im allgemeinen Eiweiß fällen und man somit an eine adstringierende Wirkung ähnlich wie bei den Gerbstoffen denken könnte, so ist der Mechanismus der Wirkung bei der erwähnten kosmetischen Anwendung doch

ein ganz anderer. Die Essig- und Zitronensäure bewirken in den angewandten Konzentrationen eine Aufquellung der oberflächlichen Epidermisschichten und wirken weiter als ein mildes Reizmittel. Die äußersten Hautschichten werden abgestoßen und es erfolgt damit Abblassung. Es wird eigentlich nur die Wirkung des Bades gesteigert und die Herbeiführung normaler Zirkulations- und Sekretionsverhältnisse in der Haut angebahnt. In den Toiletteessigen — es sind Essigextrakte aromatischer Drogen oder Lösungen ätherischer Öle, bzw. alkoholischer Öllösungen in konzentrierter Essigsäure, die natürlich für den Gebrauch verdünnt werden müssen — wird die Reizwirkung durch ätherische Öle, Harze oder andere Pflanzensäuren noch gesteigert. Doch ist im allgemeinen die Wirksamkeit der Mittel dieser Gruppe gegen die oben angeführten kosmetischen Fehler nur eine geringe und vorübergehende.

Beispiel für einen Toiletteessig (Vinaigre de toilette, Mallard):

| | |
|--|------------|
| Rp. Benzoetinktur | |
| Tolubalsam | je 2 Teile |
| Kölnerwasser mit Moschus | 80 „ |
| Hoffmannscher Lebensbalsam | 20 „ |
| Essigsäure 30% | 30 „ |
| Ratanhiawurzel | 0,25 „ |
| DS. Kosmetischer Zusatz zum Waschwasser. | |

Drogen mit ausgesprochen hautreizender Wirkung.

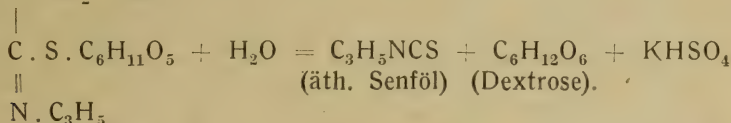
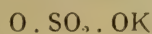
Alle möglichen Grade der hautreizenden Wirkung werden durch verschiedene andere Drogen angestrebt. Ein sehr milder Grad der Reizwirkung ist es, wenn durch Zusätze von aromatischen Drogen oder Drogenextrakten zu Bädern die Wirkung des Bades erhöht wird. Es mag hier auf die Wirkung der hautreizenden Mittel im allgemeinen verwiesen sein¹⁾. Es ist zu unterscheiden zwischen den eigentlichen Hautreizmitteln, welche auf Grund ihrer Lipoidlöslichkeit, die häufig mit Flüchtigkeit gepaart ist, zu den sensiblen Nervenendigungen in der Haut gelangen, Brennen, Schmerz mit Erweiterung der Blutgefäßchen, also Rötung verursachen, und jenen, welche direkt entzündungserregend wirken, wobei die Hautgefäßchen zunächst betroffen werden. Die letzteren Mittel rufen auf der Haut Blasenbildung und bei anhaltender Anwendung Eiterung hervor. Schließlich gibt es Mittel, deren Giftwirkung sich in einer Tötung der betroffenen lebenden Zellen äußert. Zu der ersten Gruppe gehören die meisten ätherischen Öle, das Senföl, Harze, zur zweiten das Gift der Seidelbastrinde, das Öl der Krotonsamen, einige Harze. Die dritte Gruppe ist durch keine kosmetische Droge vertreten. Zwischen den beiden ersten Gruppen finden sich Übergänge. Außerdem hängt der Erfolg der Wirkung von der angewandten Konzentration und der Dauer der Anwendung ab.

Bei den aromatischen Bädern sind es, wie schon erwähnt, die mildesten Grade der Reizwirkung, die nicht nur die Tätigkeit der Haut günstig beeinflussen, sondern reflektorisch auch auf Atmung und Kreislauf ihren Einfluß ausüben. Es werden aromatische Kräuter, aus ihnen hergestellte Extrakte oder ätherische Öle in entsprechender Zubereitung dem Bade zugesetzt. Von derartigen aromatischen Drogen wären als gebräuchlichste anzuführen: Thymian, Quendel, Pfefferminz, Krauseminz, Salbei, Melisse, Lavendel, Veilchenwurzel (*Iris spec.*), Kalmuswurzel, Rosmarin, Engelwurz, Heublumen, dann viele ätherische Öle und Harze. Es ist selbstverständlich, daß der angenehme Geruch besonders wenn er kräftig aromatisch ist, die Wirkung günstig beeinflusst. Der Zusatz der aromatischen Drogen selbst, der Drogenextrakte oder einfach alko-

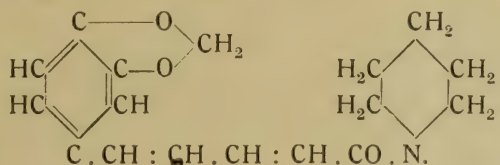
¹⁾ Vgl. Meyer und Gottlieb, Die experimentelle Pharmakologie als Grundlage der Arzneibehandlung, III. Aufl., 1914, 467.

holischer Lösungen der ätherischen Öle zum Bade ist nicht sehr zweckmäßig, da das Öl sich abscheidet und zum großen Teil verloren geht. Vorzuziehen sind fabrikmäßig hergestellte Emulsionen der ätherischen Öle und Harze.

Ein stärkerer Grad der Hautreizung wird bei jenen Mitteln angestrebt, die Pigmentationen der Haut beseitigen sollen. Es wird bei diesen Mitteln eine Entzündung hervorgerufen, die zur Abstoßung der pigmenthaltigen Schichten führt. Doch sind die Mittel dieser Gruppe nur mit Vorsicht zu gebrauchen, da ein Übermaß in weiterer Folge zu noch stärkerer Pigmentation der betroffenen Stelle führen kann. Hierher gehört das Senfmehl bzw. das aus ihm oder synthetisch dargestellte ätherische Senföl. Vorzuziehen ist die Droge, da die Wirkung eine viel mildere ist. Die Samen des schwarzen Senfs, *Brassica nigra*, eines einjährigen in den gemäßigten Klimaten der nördlichen Halbkugel vielfach kultivierten Kreuzblütlers, enthalten nämlich im Embryo das Glykosid Sinigrin, das bei Zusatz von Wasser vermittels des in eigenen Zellen vorhandenen Fermentes Myrosin in Isosulfocyanallyl (= äth. Senföl), Traubenzucker und saures Kaliumsulfat zerfällt.



Die gleiche Anwendung finden Auszüge des Pfeffers, alkoholische Auszüge des weißen Germers, Auszüge der Seidelbastrinde. Die scharfen Stoffe des Pfeffergewürzes sind nicht weiter bekannte Harze und das Alkaloid Piperin (= Piperonyl-Piperidin):



Der weiße Germer, *Veratrum album*, eine schöne weißblühende Gebirgspflanze Europas und Asiens aus der Familie der Liliaceen, enthält mehrere Alkaloide, wie das sehr giftige Protoveratrin, Jervin, die alle dem Veratrin aus den Sabadillensamen chemisch nahe zu stehen scheinen. Vom Seidelbast gelangen am häufigsten die Rinde, seltener die Beeren und zwar des gemeinen Seidelbastes, *Daphne mezereum*, manchmal des immergrünen Seidelbastes, *Daphne laureola*, zur Anwendung. Die Reizstoffe des Seidelbastes sind chemisch noch gar nicht erforscht; es sind harzartige Verbindungen.

Schließlich verwendet man, wenn auch nicht von ärztlicher Seite, die Mittel der zweiten Gruppe der Hautreizmittel zur Entfernung von Warzen und Hühneraugen. Zu diesem Zwecke ist eine energische und andauernde Applikation des Mittels notwendig. Als solche Mittel sind bekannt: Seidelbast, der Saft des Wasserschieblings (*Cicuta virosa*), der scharfe Milchsaft des Schöllkrautes (*Chelidonium majus*), der scharfe Milchsaft der Zypressenwolfsmilch (*Euphorbia cyparissias*) und anderer Wolfsmilcharten. Auf animalische Zellen scharf reizend wirkende Stoffe sind nicht nur auf die genannten Pflanzen beschränkt, sondern finden sich weit verbreitet im Pflanzenreich. Sie gehören den verschiedensten chemischen Gruppen an und es ist demgemäß der Mechanismus ihrer Wirkung ein ganz verschiedener. In der Volksmedizin erfreuen sie sich großer Be-

liebtheit und auch zu kosmetischen Zwecken haben einige von ihnen außer den erwähnten ab und zu Verwendung gefunden.

Alle genannten Mittel sind als unzweckmäßig zu bezeichnen, unter anderem schon deswegen, weil sie sich nicht streng auf das zu entfernende Gewebe beschränken lassen.

Riechstoffdrogen.

Es mußte bereits bei den beiden abgehandelten Drogengruppen die Darstellung auch aromatischen Mitteln ihre Aufmerksamkeit zuwenden. Die Bedeutung der Geruchstoffe nun für die Kosmetik ist tatsächlich eine außergewöhnliche, ja man kann die Kosmetik das eigentliche Anwendungsgebiet dieser Verbindungen bezeichnen. Den meisten Kosmetica werden sie zugesetzt, in der Regel wegen des angenehmen Duftes. In einigen Fällen freilich kommt ihnen eine besondere Bedeutung zu wie z. B. den ätherischen Ölen als Reizstoffen. Wenn auch die Riechstoffe mehr als andere kosmetische Mittel der Mode unterliegen, wenn z. B. der Safran, der nach Berichten im Altertum zu den beliebtesten Geruchsträgern gehörte, heute in dieser Art der Verwendung bei uns wenigstens kaum bekannt ist, so ist doch eine große Anzahl von ihnen die gleiche wie in früheren Zeiten und bei anderen Völkern.

Die meisten Riechstoffe gehörten seit jeher dem Pflanzenreiche an. Nur sie sollen hier behandelt werden und nur soweit, als es sich um Drogen oder ihnen nahestehende Mittel handelt und soweit sie nicht in anderen Abschnitten eine besondere Bearbeitung erfahren haben, wie z. B. die ätherischen Öle und Balsame, bzw. Harze.

Der überwiegende Teil der mit riechenden Stoffen ausgestatteten Pflanzen verdankt diese Eigenschaft ätherischen Ölen, die selten ohne besondere Lokalisation in zahlreichen Zellen des pflanzlichen Organismus ausgeschieden werden. Gewöhnlich bestehen eigene Organe für die Ausscheidung der Sekrete, als welche sich die ätherischen Öle darstellen. Die Ausscheidungsorgane, Drüsen genannt, unterscheiden sich durch einen verschiedenen Bau voneinander. Sehr häufig sind es aus der oberflächlichen Zellschicht, der Epidermis hervorgegangene Zellgebilde, die Drüsenhaare, die das entstandene Sekret zwischen die Zelle und ein die Oberfläche bedeckendes Häutchen (Cuticula) ausscheiden. Seltener finden sich ähnliche Haare in den inneren Teilen des Pflanzengewebes vor. In anderen Fällen wiederum ist bestimmten durch ihren Bau von den übrigen Zellen sich unterscheidenden Zellen die Aufgabe der Sekretion übertragen. Schließlich findet sich ätherisches Öl in zwischen den

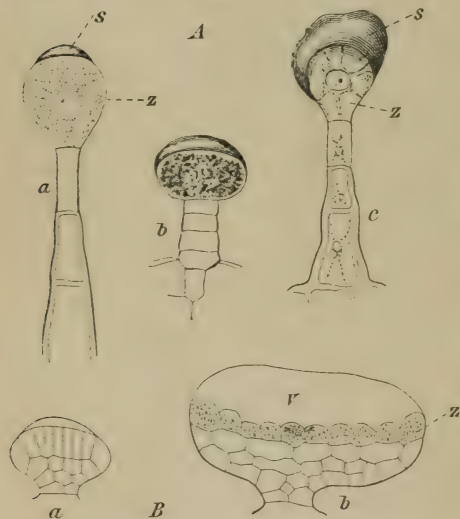


Abb. 4. Epidermisdrüsen. A. Drüsenhaare des Blattstiels von *Pelargonium zonale*; z Sekretzelle, s Sekret. B. Drüseneschuppen des Laubblattes von *Ribes nigrum*; a junges Stadium, die Kutikula wird durch das Sekret bereits abgehoben; b ausgebildetes Stadium; z Sekretionszellen; v Drüsenraum, durch Abhebung der Kutikula entstanden. Das Sekret ist bei a und b mittels Alkohols entfernt worden. (Aus Haberlandt, *Physiol. Pflanzenanatomie*, 1918.)

Zellen gelegenen Räumen vor, die durch Auseinandertreten oder Auflösungsprozesse von Zellen entstehen. Niemals enthalten die Drüsen der Pflanze nur

ätherisches Öl, sondern außerdem noch andere Substanzen wie Eiweiß, Gerbstoffe, Schleime u. a. Bei der Gewinnung der aromatischen Drogen gehen mannigfache Veränderungen vor sich, worauf es zurückzuführen ist, daß ein aus der trockenen Droge gewonnenes ätherisches Öl nicht gleich ist einem aus der frischen Pflanze hergestellten. Daß ein Teil des Öles verdunstet, daß es an sekundäre Lagerstätten gelangt, ist bei seiner Flüchtigkeit ohne weiteres einzusehen. Außerdem erfolgen

aber chemische Umsetzungen, die sich sinnfällig in einem unterschiedlichen Geruch der frischen und getrockneten Pflanze geltend machen. Bezüglich der Gewinnung und Eigenschaften der ätherischen Öle sei auf den betreffenden Abschnitt verwiesen. Es soll nur die antiseptische Eigenschaft hervorgehoben werden, die einigen Ölen in verschiedenem Grade zukommt und welche ihre Anwendung und jene der sie enthaltenden Drogen als kosmetische An-

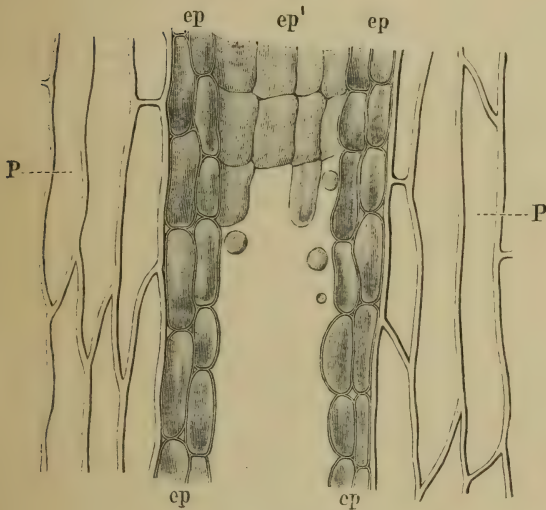
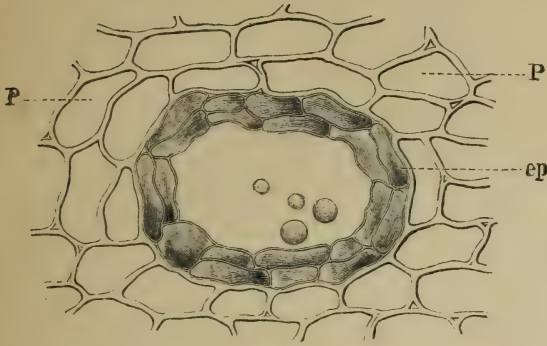


Abb. 5.

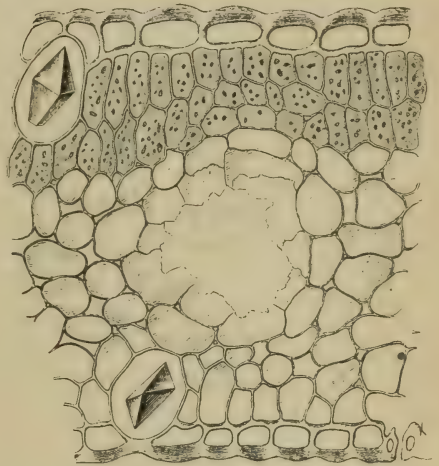


Abb. 6.

Abb. 5. Quer- und Längsschnitt durch einen gangartigen Ölräum, der durch Auseinandertreten der sezernierenden Zellen entstanden ist, von Engelwurz mit einer doppelten Reihe von Sekretzellen ep. In der unteren Figur ep' die den Gang auskleidenden Sekretzellen in der Flächenansicht. PP Grundgewebe. Vergr. 400. (Aus v. Vogl, Kommentar z. VII. Ausg. d. öst. Pharm., Bd. II.)

Abb. 6. Querschnitt durch das Orangenblatt mit einem Ölräum, der zunächst durch Auseinandertreten der sezernierenden Zellen entstanden ist, später nach der Auflösung der Nachbarzellen sich erweitert hat; die Reste dieser Zellen ragen in den Ölräum hinein. Links oben und unten ein Kristall aus oxalsaurem Kalzium. (Aus J. Moeller, Leitf. z. mikrosk.-pharm. Übungen, 1901.)

tiseptika begründet. Besonders bei der Herstellung von Mundwässern wird auf den Zusatz derartiger Aromatika Wert gelegt.

Wie bei anderen Pflanzenstoffen läßt sich auch bei den ätherischen Ölen die Wahrnehmung machen, daß sie in einigen Pflanzenfamilien reichlich vorkommen, anderen vollkommen fehlen können. Durch reichen Gehalt an ihnen sind besonders

die Familien der Lippenblütler (Labiatae) und Doldenblütler (Umbelliferen) gekennzeichnet.

Im folgenden sei eine kurze Übersicht der wichtigsten aromatischen Drogen und Pflanzen gebracht, die entweder unmittelbar kosmetische Verwendung finden oder zur Darstellung von ätherischen Ölen dienen. Die Reihenfolge der Drogen wurde nach dem Hauptbestandteil des ätherischen Öles oder, falls dieser nicht bekannt ist, nach einem anderen vorgenommen.

Einer der häufigsten Badezusätze sind Drogen, die von Föhrenarten und dem Wacholder stammen, bzw. aus ihnen hergestellte Präparate. Von den Drogen sind anzuführen: Die Nadeln von *Pinus silvestris* L., der gemeinen Föhre, *P. nigra* Arn., der Schwarzföhre, *P. uliginosa* Neum., der Moorföhre, *P. montana* Mill., der Legföhre (Latsche), die jungen Laubsprosse von *P. silvestris* und *nigra* als *Turiones pini*. Als wirksamer Bestandteil ist bei der Droge das ätherische Öl mit Pinen anzusprechen. Daneben kommt in zweiter Linie auch der vorhandene Gerbstoff in Frage. Die im Fabriksbetriebe hergestellten Extrakte enthalten sehr wenig oder gar kein Öl; es gelangt hier hauptsächlich der Gerbstoff zur Wirkung. Wie schon an einer früheren Stelle erwähnt wurde, muß den durch Destillation gewonnenen ätherischen Ölen, und zwar sowohl dem Nadelöl, dem *Oleum Pini pumilionis* (von *P. montana*) und *Ol. P. silvestris*, wie dem aus Terpentin stammenden *Oleum Terebinthinae* der Vorzug eingeräumt werden. Ebenso wie die Föhrennadeln werden die Nadeln und Beerenzapfen (*Baccac juniperi*) des Wacholders, *Juniperus communis* L. verwendet. Auch hier verdient das ätherische Öl mit Pinen und Terpinenol den Vorzug.

Wenig gebräuchlich in der Kosmetik sind der Wurzelstock und die Nebenzwurzeln der Engelwurz, *Angelica archangelica* L., eines stattlichen Doldenblütlers, der in Deutschland kultiviert wird. Außer dem ätherischen Öl mit Phellandren sind für Badezusätze und Mundwässer noch niedere Fettsäuren und Harze in Betracht zu ziehen. Sowie *Angelica* werden aus der Familie der Umbelliferen ab und zu noch zahlreiche andere Gattungen verschiedentlich für Mundwässer, als Zusätze für Parfüms, zu Bädern benutzt, und zwar in Form der Droge oder in Form des aus ihnen gewonnenen ätherischen Öles. Es seien genannt die unterirdischen Organe des Liebstöckels, *Levisticum officinale* Koch (Öl mit Terpeneol), die Früchte des Fenchels, *Foeniculum vulgare* Mill. (Öl mit Anethol und Fenchon), die Früchte des Kümmels, *Carum carvi* L. (Öl mit dem Keton Carvon), die Früchte des gemeinen Anis, *Pimpinella anisum* L. (Öl mit Anethol)¹⁾, die Früchte des Korianders, *Coriandrum sativum* L. (Öl mit Linalool).

Einige der käuflichen Haarpomaden sind mit Pappelknospen hergestellt. Besonders das Volk schreibt den Pappelknospen, die als *Gemmae populi* von *Populus nigra* L. (Salicaceen) auch heute noch in den Handel kommen, eine den Haarwuchs stärkende Wirkung zu und stellt sich durch Extraktion mit irgendeinem Fett die Haarpomade selbst dar. Das Wirksame ist ein ätherisches Öl mit Caryophyllen als Hauptbestandteil.

Der sonst nur als Gewürz verwendete Majoran wird mit anderen Drogen auch aromatischen Bädern zugesetzt. Seine Stammpflanze, *Majorana hortensis* Mch. gehört den Labiaten an und wird in unseren Gärten häufig angebaut, in größeren Mengen freilich in Südeuropa. Als Hauptbestandteil ist Terpinen anzuführen.

Weniger als Aromatikum, denn als Reizmittel für den Haarboden wird das aus den Muskatnüssen und aus den Macisblüten gewonnene ätherische Öl

¹⁾ Das Anisöl des Handels kann als *Oleum Anisi stellati* auch vom Badian, *Illicium verum* stammen. Es besitzt eine ähnliche Zusammensetzung wie das Öl von *P. anisum*.

verwendet. Ersterem Zwecke dienen eher die Drogen, die Samen und die Macisblüte. Als aromatische Salbengrundlage gebraucht man das aus den Muskatnüssen gepreßte, an ätherischem Öl noch reiche Fett, die sogenannte Muskatbutter. Die Stammpflanze ist *Myristica fragrans* Houttuyn, ein kleiner Baum aus der Familie der Myristiceen, der auf den Molukken, den Sundainseln, der malaiischen Halbinsel und Westindien kultiviert wird. Die Samen sind von einer roten, becherartigen, in ihren oberen Teilen bandartig zerschlitzten Hülle umgeben, welche getrocknet die Macisblüte liefert. Die Muskatnüsse selbst sind die nach einem Trocknungsprozeß aus den äußeren Samenteilen herausgelösten Samenkerne. Die Kerne und die Macisblüte enthalten ätherisches Öl, das für beide fast identisch ist. Seine wesentlichen Bestandteile bilden Pinen, Camphen und Myristicin.

Von *Citrus Aurantium* L., *subspec. amara* L., der Pomeranze, Bitterorange, einem Baum aus der Familie der Rutaceen, dessen Kultur sich von den Mittelmeerlandern nach anderen Gebieten, besonders Nord- und Südamerika, ausgebreitet hat, werden kosmetisch verwendete Öle und Drogen erhalten. Die Blüten, Flores *Aurantiorum*, dienen als schwaches Aromatikum, in frischem Zustande liefern sie das wohlriechende Neroliöl mit mehreren Alkoholen, darunter Linalool, Geraniol, Nerol und mit dem charakteristisch riechenden Anthranilsäuremethylester, ferner das Orangenblütenwasser, *Aqua naphae*. Das Öl der Fruchtschalen, *Oleum Aurantii amari* enthält als Hauptbestandteil d-Limonen. Das aus den Zweigen und jungen Früchten destillierte Petit-Grainöl erinnert in seinem Geruch an Neroliöl. In Verwendung steht auch das *Oleum Aurantii dulcis*, das aus den Fruchtschalen der süßen Orange, *Citrus Aurantium* L. *subsp. sinensis* Gall. erhalten wird. Es führt als Hauptbestandteil Limonen. Eine dritte Unterart *C. Aurantium* L. *subsp. Bergamia* Wight. et Arndt, in Sizilien und dem südlichen Italien ist als Stammpflanze des Bergamottöles bekannt, das seinen Geruch in erster Linie dem Essigester des Linalools verdankt. Erwähnung verdient noch das Zitronenöl aus *Citrus medica* mit d-Limonen und Citral als Hauptbestandteilen.

Das als aromatischer Badezusatz schon erwähnte Kraut der Gartenmelisse, *Melissa officinalis* L., einer in Europa weit verbreiteten und gar nicht so selten kultivierten Labiate enthält nur sehr wenig ätherisches Öl mit Citral und Citronellal. Wegen seines schwachen Geruchs sieht man von ihm am besten ganz ab.

Das Rosenöl wird hauptsächlich von *Rosa damascena* Mill. (Rosaceen) in Bulgarien destilliert und in Deutschland. Diese Rose ist wahrscheinlich ein Bastard der *Rosa gallica* L., deren Kulturform *R. centifolia* L. in Frankreich zur Gewinnung von Rosenwasser und Rosenpomaden dient. Vorläufig von untergeordneter Bedeutung sind andere Kulturformen der *R. gallica* und anderer *R.*-Arten. Im ätherischen Öl ist Geraniol der Hauptbestandteil.

Das Palmarosaöl und Gingergrasöl werden aus zwei Varietäten einer indischen Grasart *Cymbopogon* (*Andropogon*) *Martini* Stapf destilliert. Beide Öle enthalten sehr große Mengen Geraniol und finden die gleiche Verwendung wie andere ähnliche Öle an Stelle des teuren Rosenöles. *Cymbopogon citratus* Stapf und *C. flexuosus* Stapf in Ostindien, Ceylon, Hinterindien und anderwärts kultivierte Gramineen liefern bei der Destillation das Citral-haltige Lemongrasöl.

Der Charakter des Citronellöles ist durch Geraniol und Citronellal bestimmt. Die beiden Handelssorten des Öles stammen gleichfalls von einer indischen Graminee, *Cymbopogon Nardus* Benth.

Hierher gehört auch das aus den Blüten und Blättern mehrerer Pelargoniumarten mittels Wasserdampf destillierte Öl. Das Geraniumöl der zu den Geraniaceen gehörenden, besonders in der westlichen Hälfte des Mittelmeergebietes kultivierten Pflanzen ist sehr Geraniol-haltig.

Das Vetiveröl wird aus den Wurzeln (*Iwarancusa*) einer in Britisch- und Holländisch-Indien, auf Réunion, den Seychellen und anderwärts gezogenen Graminee, *Vetiveria zizanoides* Stapf (= *Andropogon muricatus* Retz) gewonnen. Das Öl ist nicht hinreichend untersucht; doch scheinen Alkohole einen wesentlichen Bestandteil zu bilden.

Lavandula officinalis Chaix dient zur Destillation des sehr beliebten Lavendelöles; die nicht vollständig entfalteten Blüten werden zu aromatischen Badezusätzen, für Mundwässer, Riechkissen verwendet. Das hauptsächlichste Verbreitungsgebiet der strauchigen Labiate liegt in den Ländern des westlichen Mittelmeeres. Kulturen bestehen in Frankreich, in England, auch unsere Gärtner befassen sich mit ihrem Anbau. Der Hauptbestandteil des ätherischen Öles ist das Linalool. Das von der *Lavandula latifolia* Vill. gewonnene Spiköl unterscheidet sich in seinem Geruch stark vom echten Lavendel infolge seines größeren Gehaltes an Cineol und seines Gehaltes an Kampfer.

Unter Linaloeöl versteht der Handel gewöhnlich das mexikanische, das aus dem Holze (seltener den Früchten) verschiedener Bursera-Arten, Bäumen aus der Familie der Burseraceen in Mexiko, gewonnen wird. Überwiegend besteht das Öl aus Linalool, genau sowie jenes aus dem Cajenne-Rosenholz, dessen Stammpflanze gleichfalls eine Burseracee (*Protium altissimum* March) oder eine Lauracee (*Ocotea caudata* Mez.) ist.

Ein sehr feines Aroma besitzen das Ylang-Ylang-Öl und das Cananga-Öl, die beide, wenn auch im Geruch unterschieden, von *Cananga odorata* Hook f. et Thoms., einem Baum aus der Familie der Anonaceen, stammen. Ein wichtiger Bestandteil des Öles, das besonders in ostasiatischen Kulturen und auf Réunion destilliert wird, ist Linalool.

Zu den am meisten benützten Aromaticis in der Kosmetik gehört zweifellos die Pfefferminze, *Mentha piperita* L. Diese Labiate ist eigentlich ein Bastard zweier Menthaarten, der zunächst in England angebaut und der dann ausschließlich vegetativ vermehrt, in größtem Maßstabe in Nordamerika, ferner in Deutschland und in anderen Ländern in Zucht genommen wurde. In einigen Ländern wird mit Erfolg die Kultur anderer Menthaarten und Bastarde versucht und ein hoher Mentholgehalt, auf den es hauptsächlich ankommt, erzielt. Verwendung findet die Blattdroge mit 1—2,5 % ätherischem Öl oder das ätherische Öl, von dem der Handel mehrere Sorten führt, oder schließlich das Menthol. Es ist von Interesse, daß die gleichfalls gern benützte Krauseminze, *Mentha crispa*, zu der mehrere Menthaarten unter bestimmten ökologischen Bedingungen sich entwickeln können, kein Menthol, sondern das Keton Carvon enthält.

Der Tuberosenriechstoff wird in Südfrankreich auf dem Wege der Enflourage aus der dort kultivierten Amaryllidacee *Polianthes tuberosa* L., die in Zentralamerika zu Hause ist, gewonnen. Das ätherische Öl enthält Benzylalkohol und Ester der Benzoesäure.

Als Reizmittel des Haarbodens dient das ätherische Öl des Sadebaumes, *Juniperus Sabina* L., eines immergrünen Strauches oder kleinen Baumes, der in Mittel- und Südeuropa wächst und in Bauerngärten gezogen wird. Die Zweigspitzen (*Frondes sabinae*) enthalten in ihren schuppen- oder kurz nadelförmigen Blättern Ölräume mit ätherischem Öl. Einen wichtigen Bestandteil bildet darin Thujon und Pinen.

Die Samen von *Abelmoschus moschatus* Mönch (= *Hibiscus Abelmoschus* L.), einem Strauch aus der Familie der Malvaceen, der in Ägypten, Ostindien, in Amerika und anderen Tropengebieten kultiviert wird, standen früher als Moschuskörner

in Verwendung. Jetzt dienen sie zur Darstellung eines in der Parfümerie verwendeten ätherischen Öles (0,25 %) mit Farnesol. Riecht moschusartig.

Der Labiate *Salvia officinalis* L. wurde schon bei den Adstringentien Erwähnung getan. Zu der adstringierenden Wirkung der Blätter gesellt sich die antiseptische des vorhandenen ätherischen Öles mit dem Keton Thujon und Cineol.

Eine ganz ähnliche Verwendung finden die Blätter des Rosmarins, *Rosmarinus officinalis* L. Dieser strauchige Lippenblütler des Mittelmeeres ist besonders in Bauernhäusern eine häufig gezogene Topfpflanze. Die Blätter enthalten Gerbstoff und ätherisches Öl mit Cineol. Das ätherische Öl, das Oleum Anthos, wird Mundwässern zugesetzt, Haarwässern und anderen kosmetischen Präparaten.

Der gleichen chemisch-pharmakologischen Gruppe wie die beiden früheren sind die Blätter mehrerer Eucalyptusarten und die aus ihnen destillierten Öle zuzuzählen. Die Eucalyptusarten, unter ihnen namentlich *E. globulus* Labillardière sind große schnellwachsende Bäume Australiens aus der Familie der Myrtaceen. In den subtropischen Gebieten Europas, Afrikas und Amerikas werden sie besonders in sumpfigen Landschaften angebaut. Am bekanntesten ist ihre Verwendung zu Mundwässern. Es werden die Blätter mit Alkohol extrahiert (sie enthalten Gerbstoff und ätherisches Öl) oder es wird das ätherische Öl zugesetzt (Cineol).

Als antiseptische Aromatika fügt man Mundwässern bisweilen die Wurzelstöcke einiger Zingiberaceen und die Samen von Cardamomen zu. Es sind dies das bekannte Gewürz des Ingwers, der ganz oder teilweise geschälte Wurzelstock von *Zingiber officinale* Roscoe (ätherisches Öl mit Cineol und scharfe Substanzen), von *Zedoaria Curcuma* Roscoe (Cineol und scharfe Substanzen), *Alpinia officinarum* Hance und *A. Galanga* Swartz (Cineol und scharfe Substanzen). Die Kardamomen-samen von der Zingiberacee *Elettaria cardamomum* White et Maten enthalten ein sehr angenehm riechendes Öl (Cineol).

Myrtenöl wird durch Destillation aus der Myrtacee *Myrtus communis* L. in den Mittelmeerländern, besonders Spanien, Frankreich, Korsika gewonnen. Unter seinen Bestandteilen ist Cineol hervorzuheben.

In der Häufigkeit und der Art ihrer Anwendung kommen die verschiedenen Zimtrinden und das Zimtöl den Gewürznelken gleich. Der Handel kennt mehrere Zimtsorten, die sich durch die Feinheit des Aromas und durch den Geschmack unterscheiden. Die beiden gangbarsten sind der Ceylonzimt und der chinesische Zimt. Der erstere, der geschätztere, stammt von einem in den Kulturen (Ceylon, Java, Ostindien und anderwärts) strauchartig gehaltenen Bäumchen *Cinnamomum ceylanicum* Breyne, einer Lauracee. Die von den Zweigen geschälte Rinde wird oberflächlich geschabt und dann getrocknet. Die Stamm-pflanze des chinesischen Zimtes ist *Cinnamomum Cassia* Blume, ein Bäumchen, das im südwestlichen China kultiviert wird. Das Schaben der Korkschichte wird weniger sorgfältig als bei der Ceylonrinde vorgenommen. Beide Rinden führen Gerbstoff und ätherisches Öl mit Zimtaldehyd. Neuerdings gelangen auch andere gute Zimtsorten in größerer Menge in den europäischen Handel, so der Saigon-zimt und der Seychellenzimt. Minderwertig sind andere Zimtsorten, die im Drogenhandel gewöhnlich als *Cassia lignea* zusammengefaßt werden.

Als Badezusatz dient der Wurzelstock des Kalmus, *Acorus calamus* L. Die ursprünglich in Asien heimische, gegenwärtig über Asien, Europa und Nordamerika verbreitete Aracee, eine Sumpfpflanze, führt neben ätherischem Öl mit Asaron und Azulen noch Gerbstoff.

Ausschließlich als Droge verwendet man die kleinen und großen Kamillen, und zwar zu Badezusätzen, die ersteren außerdem, um den Haaren einen helleren Ton zu geben. Die kleinen Kamillen stammen von der wilden und kultivierten

Matricaria Chamomilla L., einer über Europa und Asien verbreiteten Komposite. Sie enthalten ein blaues ätherisches Öl mit Azulen, ebenso wie die großen Kamillen, deren Stammpflanze, *Anthemis nobilis* L. als Kulturform mit halbgefüllten Blütenköpfchen in Belgien, Deutschland, Frankreich, England gezogen wird.

In unseren Gegenden setzt das Volk eine andere Komposite mit einem Azulenhaltigen Öle Bädern zu, nämlich die auf Wiesen und Wegrändern überall vorkommende Schafgarbe, *Achillea millefolium* L.

Der Kampfer ist bekanntlich ein Bestandteil des ätherischen Öles des Kampferbaumes, *Cinnamomum Camphora* Theod. Fr. Nees et Eberm. Nach der Gewinnung des Kampfers bleibt das Kampferöl zurück, dessen Fraktionen technisch sehr wertvolle Verwendung finden, unter anderem als Geruchsstoffe z. B. für Toiletteseifen. Als Hauptbestandteil des Öles wären Safrol, Cineol, Pinen zu erwähnen.

Als wolriechendes Puder dienen die gepulverten Wurzelstöcke von Irisarten, *Radix Iridis*, aus der Familie der Iridaceen und werden in dieser Eigenschaft noch weiter unten anzuführen sein. Hier handelt es sich nur um den Gehalt an ätherischem Öl, welchem die Droge ihre häufige Anwendung als Veilchenduft verdankt, und zwar in Form von alkoholischen Extrakten, Riechkissen. Die Stammpflanzen sind *Iris germanica* L., an zweiter Stelle *I. pallida* Lamarck und *I. florentina* L. Sie werden in Italien, besonders in den nördlichen Provinzen kultiviert, im Herbst geerntet, geschält und getrocknet. Erst beim Trocknen nehmen sie den eigenartigen angenehmen Geruch, der hauptsächlich durch das Keton Iron bedingt ist, an.

Der Thymian und der Quendel sind durch ein gewürziges Aroma ausgezeichnet, weswegen sie sich außer als Gewürz noch als Zusatz zu aromatischen Bädern und zu Mundwässern einer großen Beliebtheit erfreuen. Dem Thymian wird überdies eine besondere antiseptische Kraft zugeschrieben, welche mit dem Thymolgehalt des Öles begründet wird. Wo die Pflanzen frisch zu erhalten sind, wird ihnen wegen ihres kräftigeren Aromas der Vorzug gegeben. Gewöhnlich aber verwendet man die getrocknete Droge, seltener das aus den Pflanzen dargestellte ätherische Öl. Beide Pflanzen sind ausdauernde Labiaten. Der Thymian, *Thymus vulgaris* L. ist eigentlich eine Pflanze des warmen Europa, wird aber in Mitteleuropa viel kultiviert. Sein Öl enthält, wie erwähnt, als Hauptbestandteil Thymol. Der Quendel, mehrere Varietäten, die gewöhnlich zu *Thymus serpyllum* L. zusammengefaßt werden, erstrecken ihr Wohngebiet viel weiter nach Norden als der Thymian. Im Öl findet sich als ein wichtiger Bestandteil Cymol, auch Thymol.

Einer der am häufigsten angewandten Riechstoffe in der Kosmetik ist das Nelkenöl. Mundwässer, Zusätze zu Zahnpasten und ähnliche Mittel werden häufig direkt durch Extraktion aus der Droge, den Flores Caryophyllorum, den Gewürznelken bereitet. Die Droge besteht aus den im Knospenzustand gepflückten und getrockneten Blüten von *Jambosa Caryophyllus* Niedenzu (= *Caryophyllus aromaticus* L. = *Eugenia caryophyllata* Thunberg). Es ist dies ein Baum aus der Familie der Myrtaceen, der auf den Molukken einheimisch ist, gegenwärtig in verschiedenen tropischen Gegenden angebaut wird. Für den Welthandel von Bedeutung sind besonders die Sansibarsorte und die aus dem ostindischen Archipel und Hinterindien (Penang, Amboina) ausgeführte Sorte. Die braunen vollwertigen Gewürznelken enthalten bis 20 % auch noch mehr ätherisches Öl mit Eugenol, außerdem Gerbstoff.

Ähnlich wie Caryophylli, aber weniger häufig, wird der Nelkenpfeffer verwendet. Die Stammpflanze, *Pimenta officinalis* Lindley, ist gleichfalls ein Baum aus der Familie der Myrtaceen, der auf den westindischen Inseln kultiviert wird.

Die nicht ganz reifen Früchte, *Fructus Amomi*, schmecken ein wenig scharf. Sie enthalten ätherisches Öl mit Eugenol und Gerbstoff.

Nur ab und zu findet bei uns eine Droge als Aromatikum Verwendung, die in Nordamerika für den gleichen Zweck in sehr großen Mengen verbraucht wird. Es ist dies die Rinde und das Holz, besonders der Wurzel, eines stattlichen Baumes, der in Nordamerika vorkommenden Lauracee *Sassafras officinale* Th. Fr. L. Nees et Eberm. Das aus der Pflanze destillierte Öl, das *Oleum Sassafras*, enthält Safrol als Hauptbestandteil

Zu den Eugenoldrogen gehört die „Massoi-Rinde“¹⁾, deren ätherisches Öl zu Parfümeriezwecken Verwendung findet. Man kennt mehrere Sorten, deren Stammpflanzen verschieden angegeben werden, aber der Familie der Lauraceen angehören. Die für uns wichtigste Sorte stammt aus Neu-Guinea. Ihr Öl enthält sehr große Mengen Eugenol.

Der für Haarwässer und andere Haarkosmetika verwendete Bay-Rum und das Bay-Öl werden aus den Blättern einer auf den westindischen Inseln kultivierten Myrtacee, *Pimenta acris* Wight., vielleicht auch von *Myrcia acris* D. C. destilliert. Das Zentrum für die Destillation ist St. Thomas. Für die Gewinnung des Bay-Rums destilliert man die Blätter mit einem guten Rum. Das ätherische Öl führt als Hauptbestandteile Eugenol und Myrcen.

Ein sehr bekannter Riechstoff ist das ätherische Öl der Patchouli-Droge. In den Handel gelangen drei verschiedene Typen des Öles²⁾: 1. Das aus der eingeführten Droge in Europa destillierte Öl, 2. das Singapuröl, 3. Java-Patchouliöl. Als Stammpflanze kommen mehrere ostasiatische Labiaten in Betracht, in erster Linie *Pogostemon Patchouli* Pell., an zweiter Stelle Varietäten von *Pogostemon Heyneanus* Benth., von einer nicht näher bestimmten *Pogostemon*-art, von *Microtaena cymosa* Prain, von *Microtaena robusta* Henssl und vielleicht noch von anderen. Die Droge macht eine Art Fermentationsprozeß durch, bevor die Destillation vorgenommen wird. Über die den charakteristischen Geruch bedingenden Verbindungen des Öles ist nichts bekannt.

Die Jasminduftstoffe stammen, soweit sie nicht synthetisch hergestellt werden, von *Jasminum grandiflorum* L., einem ostindischen Strauch mit sehr wohlriechenden Blüten aus der Familie der Oleaceen. Die genannte Art wird in Südeuropa kultiviert, und zwar wird sie dem gleichfalls im Orient einheimischen, gegenwärtig aber in Südeuropa verwilderten *Jasminum officinale* L. aufgepfropft. Es werden aus den Blüten auf dem Wege der Enfleurage Pomaden hergestellt oder aber Extrakte gewonnen. Das ätherische Öl enthält sehr viel Benzylazetat, dann Indol, Anthranilsäuremethylester und Jasmon.

Der hier und da Toilettemitteln zugesetzte Speik stammt von *Valeriana celtica* L., einer kleinen Valerianacee der österreichischen Alpenländer. Sein ätherisches Öl (aus den Wurzeln) ist ungenügend untersucht.

Während die bisher behandelten Pflanzen unmittelbar bei der Destillation ätherisches Öl liefern, da dieses, wenn auch verschieden vom destillierten Öl, doch in der Pflanze als solches vorgebildet ist und in den allermeisten Fällen in eigenen Organen zur Ausscheidung gelangt, verhalten sich mehrere Pflanzen, die gleichfalls als Riechstoffe dienen, anders. In ihnen sind Verbindungen vorhanden, die biologisch einen anderen Typus darstellen, denen aber neben anderen Eigenschaften die zukommt, daß sie die Geruchsnerven stärker erregen. Es ist von Interesse,

¹⁾ C. Griëbel u. A. Freymuth, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 31 (1916), 314.

²⁾ E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, II. Aufl., 1916, III. Bd., 608.

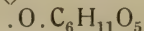
daß die in Rede stehenden Pflanzen die Riechstoffe während des Lebens in anderer chemischen Bindung enthalten und daß die Ausgangsverbindungen der Riechstoffe erst während bestimmter Stadien der Entwicklung oder durch eigene bei der Ernte vorgenommene Prozesse, sogenannte Aufbereitungsprozesse, frei werden. Es konnte schon beim ätherischen Senföl gezeigt werden, daß in der Droge ein geruchloses Glykosid vorliegt, das erst bei der hydrolytischen Spaltung Isosulfocyanallyl abgibt. Übrigens kommen ähnliche Prozesse auch bei einigen Drogen mit ätherischem Öl zur Beobachtung, z. B. bei *Radix Iridis*. Von derartigen Drogen bzw. Drogengruppen wären drei zu nennen: das *Oleum Gaultheriae*, die Vanille und die Gruppe der Cumarindrogen.

Das *Gaultheria*öl, Wintergrünöl, stammt von *Gaultheria procumbens* L., einem Sträuchlein aus der Familie der Ericaceen, das in Nordamerika wächst. Die Blätter des Strauches enthalten ein Glykosid *Gaultherin*, das bei der hydrolytischen Spaltung unter der enzymatischen Wirkung der gleichfalls vorhandenen *Gaultherase* in Traubenzucker und Salicylsäuremethylester, $C_6H_4(OH).CO.OCH_3$, zerfällt. Das dann bei der Destillation erhaltene Öl besteht bis zu 99% aus dem Ester. Der synthetisch dargestellte Ester unterscheidet sich im Geruch von dem aus der Droge gewonnenen Öl, da letzteres in geringen Mengen noch einen zweiten Ester von sehr charakteristischem Geruche besitzt. Daher sind beide Öle nicht gleichwertig. Das *Gaultheria*öl wird gerne für Zahnwässer benutzt.

Die Vanille wird in Form von alkoholischen Auszügen anderen aromatischen Zubereitungen häufig zugesetzt. Sie ist die Frucht der mexikanischen Orchidacee *Vanilla planifolia* Andrews, die in bester Qualität in der ursprünglichen Heimat gewonnen, außerdem in verschiedenen tropischen Gebieten kultiviert wird, so in Westindien, auf Réunion, Mauritius und den Seychellen. Die halbreifen Kapsel Früchte von der bekannten langzylindrischen Form sind bei der Ernte gelbgrün und geruchlos und werden einem Aufbereitungsprozeß unterworfen, dem sie ihr charakteristisches Aroma und ihre schwarze Farbe verdanken. Die an den verschiedenen Produktionsstätten geübten Verfahren unterscheiden sich voneinander. Den Aufbereitungsprozeß deutet man als eine durch Enzym bewirkte hydrolytische Spaltung und Oxydation eines in der unreifen Frucht vorhandenen Glykosides, welches dem Coniferin nahe stehen dürfte. Das aus dem Cambialsafte von Koniferen




isolierbare Coniferin besitzt die Struktur  $.OCH_3$, also eines Gly-



kosides des Coniferylalkohols, der bei der hydrolytischen Spaltung neben Dextrose frei wird und bei der Oxydation Vanillin, den Methyläther des Protokatechu-



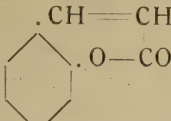
aldehydes liefert:  $.OCH_3$. Außer dem entstandenen Vanillin (bis 3%)



finden sich in der Droge noch andere wohlriechende Verbindungen, weswegen das künstliche Vanillin nicht als ein vollwertiger Ersatz der Vanille anzusehen ist. Einige minder geschätzte Vanillesorten enthalten außer Vanillin noch den Methyläther des Protokatechualdehydes, das Piperonal oder Heliotropin.

Aus der Gruppe der Cumarindrogen finden für Parfümierzwecke Ver-

wendung die Tonko- oder Tonkabohnen, seltener der Steinklee, der Waldmeister oder an Stelle der Drogen ihr wesentlichster Inhaltstoff, das Cumarin. Das Cumarin,

das Lakton der o-Oxyzimtsäure  findet sich in vielen Pflanzen vor.

Doch ist sehr häufig der Cumaringeruch erst in späteren Entwicklungsstadien der Pflanzen wahrzunehmen. So riecht der Steinklee am stärksten zur Zeit der Fruchtbildung, das Bruchkraut, gewisse Gramineen (Heublumen) erhalten ihren angenehmen Cumaringeruch erst beim Welken und Trocknen. In diesem Fall ist wahrscheinlich freie o-Cumarsäure vorhanden, die bei den mit der Reifung, beim Welken vor sich gehenden Kondensationsprozessen durch Anhydridbildung in Cumarin übergeht.

Die Tonkabohnen sind die Samen eines südamerikanischen Baumes aus der Familie der Schmetterlingsblütler, *Coumarouna odorata* Aublet (= *Dipterix odorata* Willd.). Die großen braunschwarzen Samen, die einem Aufbereitungsprozesse unterworfen werden, enthalten das Cumarin bis zu 3%, zum Teil an der Oberfläche und zwischen den Keimblättern in Kristallen ausgeschieden.

Als Badezusätze dienen der Steinklee und der Waldmeister. Der Steinklee sind die getrockneten, bei voller Blütenentfaltung gesammelten, blühenden Sprosse von *Melilotus officinalis* Desrousseaux und *M. altissimus* Thuillier, einer hochwüchsigen bei uns wachsenden Papilionate. Außer Cumarin enthält der Steinklee Melilotin (= Lakton der o-Oxyhydrozimtsäure (= Melilotsäure)). Der Waldmeister besteht aus den oberirdischen Sprossen von *Asperula odorata* L., einer kleinen in unseren Wäldern gesellig wachsenden Rubiacee. Als riechendes Prinzip ist nur Cumarin nachgewiesen.

Eine weitere Drogengruppe behandelt die für Puder und Schminken verwendeten pflanzlichen Drogen, die schleim- oder gummihaltigen Drogen, welche die Grundlage für verschiedene Deckmittel abgeben, und die Drogen, die dem Wasch- und Badewasser wegen ihres Gehaltes an kolloidalen die Epidermis aufweichenden Substanzen zugesetzt werden. Was die Wirkungsweise dieser Mittel betrifft, die im chemisch-physikalischen Bau der bezüglichen Substanzen begründet ist, wird auf die Abschnitte „Puder“, „Schminke“, „kosmetische Bäder“, „Fette und Öle“, „Seifen“, „Salben“, „die physikalische Chemie in der Kosmetik“ verwiesen.

Stärke und ähnlich verwendete Pflanzenpulver.

Fast alle kosmetisch angewandten Puder bestehen ganz oder zum Teil aus Stärke oder Pflanzenpulvern. Diese beiden werden den an sie gestellten Anforderungen, daß sie decken, daß sie Schädlichkeiten abhalten, daß sie austrocknen sollen, so ziemlich gerecht. Die nachfolgende Darstellung ihrer Eigenschaften ergibt die Zweckmäßigkeit ihrer Anwendung, wenn sie auch beim Vergleich mit bestimmten zu dem gleichen Zwecke angewandten anorganischen Mitteln diesen den Vorrang einräumen muß.

Bekanntlich ist die Stärke das erste sichtbare Assimilationsprodukt bei der durch das Chlorophyll vermittelten Assimilation der grünen Pflanzengewebe. Doch ist nicht Licht zur Bildung der Stärke notwendig, denn die Stärkekondensation aus den bei der Assimilation gebildeten Zuckern erfolgt nicht nur in grünen Chromoplasten, sondern in gleicher Weise in den Leukoplasten aller Pflanzenorgane, z. B. in den Samen und unterirdischen Organen. Der bei der Assimilation gebildete

Zucker ist die wichtigste Quelle des plastischen und energetischen Stoffwechsels des pflanzlichen Organismus. Er wird in gelöster Form zu allen Organen hintransportiert und muß bei vorhandenem Überschuß zu höher molekularen, einen kleineren osmotischen Druck besitzenden Verbindungen kondensiert werden. In vielen Fällen sind nun diese Verbindungen Stärke. Die Stärke stellt eine Reserve-substanz dar, welche im Bedarfsfalle wieder in lösliche Kohlehydrate umgewandelt wird. Wir finden also Stärke an den Entstehungsstätten der ersten Assimilationsprodukte (assimilatorische Stärke), wir finden sie zeitweilig in und an den Transportwegen (transitorische Stärke), wir finden sie vor allem in den größten Mengen in Speicherorganen für spätere Zwecke magaziniert, so in unterirdischen Organen, in Wurzeln und Wurzelstöcken und in Samen und Früchten. Nur die letztere, die Reservestärke, kommt für die Gewinnung in größeren Mengen in Betracht.

In den Leukoplasten erfolgt die Stärkebildung von einem oder mehreren Bildungszentren aus, an die neue Schichten, abwechselnd wasserreichere und wasserärmere angelagert werden. Die Körner wachsen zu einer für die betreffende Pflanze bestimmten Größe heran. Ist nur ein Bildungszentrum vorhanden, so entstehen einfache Körner, sind mehrere vorhanden, so treten die einzelnen Körner in engen Verband miteinander, sie bilden zusammengesetzte Stärke, die übrigens auch durch Zusammentreten von Stärkekörnern aus mehreren Leukoplasten entstehen kann. Beim Eintrocknen der Stärke trocknen die wasserärmeren, durch verschiedene Lichtbrechung sichtbaren Schichten stärker ein, ebenso das wasserreiche Zentrum, von wo aus charakteristische Spalt- und Rißbildungen sich entwickeln können.

Die Stärke ist in Zellen eingeschlossen. Die Zellhüllen müssen also bei der Gewinnung eröffnet werden. Dies geschieht mechanisch durch Zerkleinerung, Zerreiben mit Wasser. Eine Lockerung des Zellverbandes wird manchmal durch eingeleitete Gärungen erleichtert oder durch Zusätze von Säuren oder Laugen. Bei der Gärung erfolgt außerdem eine Lösung und Zersetzung endozellulärer Substanzen, mit denen die Stärke gemeinsam vorkommt. In dem derart erhaltenen Gemenge wird die Isolierung und Reinigung der Stärke durch verschiedene Maßnahmen erzielt, entweder durch einfaches Schlämmen oder durch Behandlung der Masse auf Drahtnetzen mit fließendem Wasser. Schließlich wird getrocknet und an der Sonne gebleicht, oder auch unter Zuhilfenahme von Chlor oder Schwefeldioxyd.

Chemisch ist die Stärke ein Polysaccharid $(C_6H_{10}O_5)_x$, das bei der hydrolytischen Spaltung über Dextrine, Maltose in Traubenzucker übergeführt wird. Doch sind im Stärkekorn mindestens zwei Substanzen vorhanden, die sich physikalisch unterscheiden lassen. Die eigentliche Stärkesubstanz quillt in Wasser leichter, sehr leicht in Laugen zu Gelen oder Solen, färbt sich mit Jod blau und ist in den Stärkekörnern in Form von zarten Nadeln sphäritisch angeordnet. Die zweite Substanz (Stärkezellulose) bildet eine verschieden starke Hülle, auch ein zartes Gerüst, verhält sich Quellungsmitteln gegenüber viel resistenter, färbt sich mit Jod gelb. Auf das quantitative Verhältnis der beiden Substanzen und auf ihre verschiedene räumliche Anordnung ist zweifellos die bei verschiedenen Stärkesorten verschiedene Quellungsfähigkeit und Wasseraufnahme zurückzuführen.

Die Stärke besteht demnach aus Körnern, die für die verschiedenen Handels-sorten eine bestimmte Größe aufweisen. Die Größe wird in Tausenteln Millimetern ($= \frac{1}{1000} \text{ mm} = 1 \mu$) angegeben. Der Bau der einzelnen Körner ist im allgemeinen für die betreffende Stammpflanze charakteristisch. Die Körner sind einfach oder zusammengesetzt, rundlich oder kantig, zeigen mehr oder weniger deutlich eine konzentrische oder exzentrische Schichtung.

Es ist klar, daß für kosmetische Zwecke nur eine reine Stärke verwendbar ist, die insbesondere nicht gekeimt haben darf. Denn eine derartige Stärke quillt sehr leicht, backt daher auf der Haut leichter zusammen und kann unter dem Einfluß

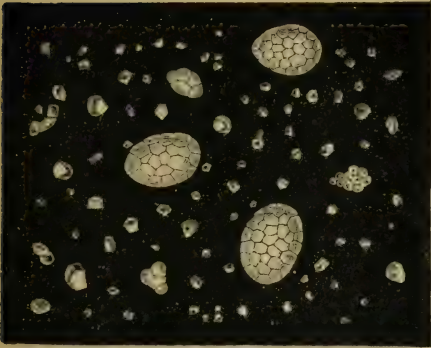


Abb. 7. Reisstärke. (Moeller.)



Abb. 8. Kartoffelstärke. (Moeller.)

der Sekrete leichter zersetzt werden. Aus diesem Grunde wäre es prinzipiell richtiger, nur mineralische Substanzen zu verwenden, da bei ihnen eine stärkere Quellung und Zersetzung überhaupt nicht zu befürchten ist. Wendet man Stärken an, so sind natürlich jene vorzuziehen, die schwer quellen. Weiter muß der Korngröße eine wichtige Rolle bei der kosmetischen Anwendung zugeschrieben werden. Die austrocknende, kühlende Fähigkeit ist eine Funktion der Oberfläche. Je kleiner das Korn ist, um so größer die adsorbierte Wassermenge, die zum Teil als Quellungswasser aufgenommen wird, zum Teil verdunstet, letzteres um so rascher, je größer die Oberfläche ist, also bei feinkörniger Stärke am intensivsten. Da alle diese günstigen Eigenschaften auch für mineralische Substanzen zutreffen, z. B. Magnesiumkarbonat, bestimmte Silikate von bestimmter Korngröße, müssen wir auch aus diesem Grunde die Stärke durch geeignete mineralische Puder zu ersetzen trachten.

Trotzdem sehr viele Pflanzen Stärke enthalten, werden wegen der Leichtigkeit der Fabrikation (die Gründe dafür wurden oben angedeutet) nur einige wenige zur Gewinnung benutzt.

Für kosmetische Zwecke am brauchbarsten ist vor allem wegen der Kleinheit des Korns die Reisstärke, *Amylum oryzae*, aus den Samen der *Oryza sativa*. Sie wird aus Reisabfällen und Bruchreis im großen fabrikatorisch dargestellt. Die Handelsstärke ist ein schön weißes Pulver, das aus den Teilkörnern der großen eiförmigen Stärke besteht. Die Teilkörner sind scharfkantig, polyedrisch, durchschnittlich 5—6 μ groß und zeigen sehr selten einen Spalt oder eine Kernhöhle.

Die Weizenstärke, *Amylum tritici*, wird aus den Früchten verschiedener Varietäten des Weizens, *Triticum vulgare*, dargestellt. Das weiße Pulver besteht aus Groß- und Kleinkörnern. Die Großkörner sind linsenförmig, durchschnittlich 35 μ groß, die Kleinkörner rundlich polyedrisch, 6—7 μ groß. Die ganz ähnlich gebaute Roggen- und Gerstenstärke wird nicht verwendet. Wollte man aus einheimischen Produkten eine der Reisstärke gleichwertige Stärkesorte gewinnen, so kämen hierfür der Hafer, die Hirse und der Buchweizen in Betracht, da sie sehr kleine Stärkekörner besitzen.

Die Maisstärke, *Amylum maidis*, wird von *Zea Mays* L. gewonnen. Das weiße Pulver besteht aus rundlichen oder kantigen Körnern mit strahligem Spalt oder polygonal begrenzter Kernhöhle. Die Größe beträgt durchschnittlich $15\ \mu$.

Als wenig zweckmäßig für die Kosmetik ist die Kartoffelstärke, *Amylum solani*, aus *Solanum tuberosum* L. zu bezeichnen, besonders die grobkörnigen Handelssorten. Die Körner weisen alle Größen von $10\text{--}120\ \mu$ auf. Die typischen Körner sind einfach, muschel- oder eiförmig, mit einer sehr deutlichen exzentrischen Schichtung.

In kosmetischen Mitteln finden noch einige exotische Stärken Verwendung, die unter dem Namen Arrow-root zusammengefaßt werden und von verschiedenen Stamppflanzen sich herleiten. Sie besitzen größere Körner als die Reisstärke, einige sind nicht genügend weit gereinigt, daher aus diesen und aus volkswirtschaftlichen Gründen nicht zu benützen.

Am häufigsten ist von ihnen *Amylum Marantae*, Jamaika-, Bermuda-, St. Vincent-, Natal-Arrow-root aus dem Wurzelstock der Pfeilwurzel, *Maranta arundinacea* L. anzutreffen. Die Stärkekörner sind einfach, durchschnittlich $55\text{--}60\ \mu$ groß, eiförmig, rhombisch, zart geschichtet.

Amylum Manihot, brasilianisches, Para-, Rio-Arrow-root, Cassava, Manioc, Mandioca, Tapioka stammt aus den Wurzelstöcken von Manihotarten (Euphorbiaceen).

Amylum Curcumae, Malabar-, ostindisches, Bombay-, Tellichery-Arrow-root, Tikmehl wird aus den Wurzelstöcken von Curcumaarten (Zingiberaceen) gewonnen.

Als Sagostärke, *Amylum Sago*, ist die Stärke verschiedener Palmen, besonders aus dem Stampparenchym von *Metroxylon*arten bekannt.

Als wohlriechendes Puder wird seltener für sich allein, gewöhnlich als Zusatz zu anderen Pulvern, der gepulverte Wurzelstock einiger Irisarten verwendet, die schon bei den aromatischen Drogen erwähnt worden sind. Das Pulver ist sehr stärkereich, enthält außerdem die Zellgerüste des Wurzelstockes. Da wie bei allen aus Pflanzenorganen hergestellten Pulvern wasserlösliche Substanzen vorhanden sind, muß man derartige Puder zurückweisen. Die Parfümierung läßt sich viel einfacher durch zugesetzte Riechstoffe zu einem zweckmäßig hergestellten Puder erreichen. Aus den erwähnten Gründen sollen auch nicht gepulverte Mandelkleie und andere ähnliche vegetabilische Pulver als Puder Verwendung finden.

Rezept für ein Puder:

Rp. Amyli Oryzae
Talc. veneti aa 10,0
Ol. Rosar. gtt. I.
DS. Puder.

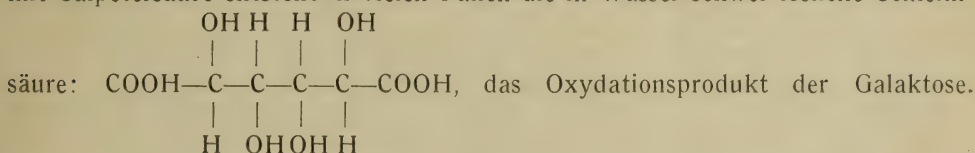
Außer für Puder werden die hier angeführten vegetabilischen Pulver kosmetischen Mitteln zugesetzt, die als Deckmittel mit Salben oder Pflanzenschleimen in Pasten- oder Salbenform hergestellt werden.

Schleim- und Gummidrogen.

Es gibt zahlreiche Pflanzen, die in verschiedenen Organen Substanzen enthalten oder ausscheiden, die man als Schleime bezeichnet. Für einige Pflanzenfamilien, wie z. B. die Malvengewächse, ist das Vorkommen von Schleim charakteristisch. Gewöhnlich ist an der Bildung des Schleimes die Zellwand beteiligt, deren Metamorphosen in einigen Fällen, auch wenn sie nicht aus Schleim bestehen, chemisch diesen Verbindungen doch nahestehen. Der Schleim kann so wie ätherisches Öl in Haarbildungen ausgeschieden werden oder in interzellularen

Lücken (Schleimhöhlen, Schleimgängen) zur Ausbildung kommen, meistens aber finden wir den Schleim anscheinend als Zellinhalt. Vielfach dient der Schleim dem pflanzlichen Organismus als Reservestoff, ein andermal werden seine physikalischen Eigenschaften von der Pflanze verwertet. So ermöglicht sein Wasserbindungsvermögen der Pflanze zu Zeiten des Bedarfes aus ihm als Wasserreservoir zu schöpfen. Keimende Samen, deren äußere Schichten verschleimen, werden durch den gequollenen Schleim am Erdreich festgehalten. Quellender oder eintrocknender Schleim kann dazu dienen, irgendwelche Bewegungsmechanismen auszulösen und zu unterhalten.

Die Pflanzenschleime sind in Wasser kolloidal löslich und es ist hervorzuheben, daß gerade Pflanzenschleime kolloidchemisch viel bearbeitet sind und ihr Studium zur Erweiterung und Vertiefung dieses für die Biologie und auch für die Kosmetik so wichtigen Gebietes viel beigetragen hat. Bei einigen eingetrockneten Schleimen oder Schleimgallerten erfolgt die Lösung zu einem Hydrosol nur bei Zufuhr von Wärme. Die Schleimlösungen sind sehr viskos. Bei genügender Konzentration erstarren viele Schleimsole zu Gallerten. Durch Alkohol und andere organische Flüssigkeiten werden die Schleime gefällt.* Wie bei Eiweiß und anderen organischen Kolloiden läßt sich bei ihnen ebenfalls Elektrolytfällung (Aussalzen) feststellen. Die mit Schwermetallen in ihnen erzielten Fällungen, welche wie die mit Bleiessig und Bleizucker erhaltenen für die phytochemische Analyse von Bedeutung sind, unterscheiden sich prinzipiell von den durch Aussalzen herbeigeführten, da sie schon durch den geringsten Zusatz von Schwermetall hervorgerufen werden. Die Pflanzenschleime sind Polysaccharide und stehen den Hemizellulosen nahe. Sie liefern bei der Hydrolyse Hexosen und Pentosen und zwar meistens Galaktose, Arabinose, manchmal auch Dextrose, Xylose, Methylpentosen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht in vielen Fällen die in Wasser schwer lösliche Schleim-



Wenn diese fehlt, dann entstehen andere Oxydationsprodukte, und zwar Zuckersäure, Oxalsäure u. a. Schleime, bei deren Oxydation sich Schleimsäure nachweisen läßt, wurden früher als echte bezeichnet. Die Pentosengruppen verraten sich durch „Pentosereaktionen“. Am häufigsten steht hierfür die Orzin-Salzsäure- oder Phlorogluzin-Salzsäurereaktion in Verwendung. Kocht man mit Orzinsalzsäure, so tritt in der Lösung eine blaugrüne Färbung auf. Der grüne Farbstoff läßt sich mit Amylalkohol ausschütteln und ist durch sein Absorptionsspektrum charakterisiert. Phlorogluzinsalzsäure liefert unter den gleichen Bedingungen einen roten Farbstoff. Bedingt ist die Reaktion durch die Abspaltung von Furfurol bzw. Methylfurfurol aus den Pentosen beim Behandeln mit Salzsäure. Über die genaue Ausführung der Reaktion und andere Pentosenreaktionen sei auf L. Rosenthaler¹⁾ verwiesen.

Für die Kosmetik von Belang ist die „einhüllende“ Wirkung der Pflanzenschleime. Sie ist wohl identisch mit der Schutzkolloidwirkung, deren man sich zur Stabilisierung von anorganischen Solen bedient. Biologisch kann diese schützende Wirkung gut durch den bekannten Versuch am Reflexfrosch demonstriert werden. Hängt man einen Frosch, dem das Gehirn ausgebohrt oder dem der Kopf abgeschnitten wurde, in ein Gefäß mit Säurelösung, so werden die Beine vom über-

¹⁾ L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen. Stuttgart 1914. S. 179.

lebenden Tier aus der reizenden Lösung herausgezogen. Hat man aber vorher der Lösung Schleim zugesetzt, so bleibt der Reflex aus¹⁾. In der gleichen Weise schützend wirken die Schleime reizabhaltend und -mildernd, wenn man sie Bädern, dem Waschwasser zusetzt oder in kosmetischen Hautmitteln gebraucht.

Von eigentlichen Schleimdrogen stehen nur einige wenige in Verwendung. Häufiger greift man zu Mitteln, die ihnen in ihrer physikalischen Wirkung gleichen, z. T. auch chemisch nahestehen wie die Gummiarten, Stärkekleister, Eiweiß. Von Schleimdrogen sei nur Leinsamen, Eibisch und Malve angeführt.

Die Leinsamen stammen von *Linum usitatissimum* L., einer einjährigen krautigen Linacee, die in Großkultur zur Gewinnung der Samen, für die Darstellung von Leinöl und für die Gewinnung der Leinenfaser gezogen wird. Die wichtigsten Produktionsländer sind für den Welthandel Indien, Rußland, Argentinien. Während des Krieges haben auch in den Ländern Mitteleuropas die schon bestehenden Kulturen eine große Ausdehnung erfahren. Für kosmetische Zwecke, besonders als Zusatz zu Bädern, verwendet man aber nicht die ganzen Samen, sondern das Mehl aus den Leinsamenkuchen, die nach der Ölpresung zurückbleiben. Der Schleim wird von der äußersten Hautschicht der Samen, von den Epidermiszellen geliefert. Unterstützend wirken die Eiweißstoffe und die noch vorhandenen Ölrreste.

Der Eibisch und die Malve gehören beide der Familie der Malvaceen an. Die Verwendung ist die gleiche wie bei den Leinsamen. Der Eibisch, *Althaea officinalis* L. ist eine mehrjährige Pflanze, die für pharmazeutische Zwecke auch kultiviert wird. Als Droge dienen die Blätter und die geschälten Wurzeln, die von wilden oder kultivierten Pflanzen besonders in Deutschland und in Ungarn geerntet werden. Die schleimhaltigen Zellen befinden sich bei den Blättern in der Epidermis, außerdem in den inneren Geweben, bei der geschälten Wurzel natürlich nur im Innern. Bei der Wurzel gelangt außerdem die in großen Mengen vorhandene Stärke ebenfalls zur Wirkung. In ihren Eigenschaften sind die Malvenblätter den Eibischblättern völlig gleichzustellen. Sie stammen von Unkrautpflanzen und zwar hauptsächlich von der *Malva silvestris* L. und *M. neglecta* Wallr. Im Drogenhandel sind die Blätter als Käspappeltee bekannt.

Gummilösungen — Sole und Gele — werden zur Darstellung einiger kosmetischer Hautmittel verwendet. Gewöhnlich werden mit Glyzerin, Stärkekleister, Pflanzenschleimen für kosmetische Salben, Pasten und Crèmes Grundlagen hergestellt. Am häufigsten dient diesem Zwecke Traganth. Als Gummi bezeichnet der Laie zweierlei: 1. jene Pflanzensubstanzen, denen auch die Wissenschaft die gleiche Bezeichnung beilegt, 2. Kautschuk. Gummi ist im Pflanzenreich weit verbreitet, doch würde sich die technische Gewinnung dieses normalerweise vorkommenden Gummis wegen seiner geringen Mengen nicht lohnen. Die Droge Gummi ist das Produkt einer krankhaften Ausscheidung oder einer krankhaften Umbildung von Geweben, die in ähnlicher Weise bei Verwundungen vor sich geht, wie bei den Harzen, auf welche verwiesen wird. Es wird von sehr vielen Pflanzen Gummi gewonnen. Für kosmetische Zwecke kommen von den zahlreichen Handelsprodukten nur das arabische Gummi und Traganth in Betracht. Die Gummis sind in Wasser sehr leicht kolloidal löslich, dann fadenziehend, oder sie quellen darin nur stark auf oder sie verändern sich anscheinend im Wasser gar nicht. Seit altersher bezeichnet man danach die Gummisorten 1. als arabinreiche, 2. bassorinreiche, 3. zerasinreiche. Gummi ist immer in geringen Mengen mit anderen Substanzen verunreinigt, so mit stickstoffhaltigen Verbindungen, mit Enzymen u. a.

¹⁾ Tappeiner, Arch. de pharmacodyn. 1902. S. 67.

Die Hydrosole werden durch starken Alkohol und Äther gefällt. Bleiessig, also basisches Bleiazetat fällt Gummi, nicht aber neutrales, also Bleizucker. Gummi ist ein Polysaccharid. Bei der hydrolytischen Spaltung zerfällt es in Pentosen und Hexosen, besonders häufig Arabinose und Galaktose, und in charakteristische nicht weiter bekannte Säuren, die Gummisäuren, die bei den verschiedenen Gummisorten verschieden zu sein scheinen.

Gummi arabicum, Gummi Acaciae wird von mehreren Acaciaarten, Bäumen aus der Familie der Mimosaceen gewonnen. Von größerer Bedeutung sind nur die Produkte von *Acacia senegal* Willd. (= *A. vereh* Guill. et Perrot), einem Baume, der in erster Linie in den Nilländern und im Senegalgebiet für die Gummigewinnung ausgebeutet wird. Beim Anschneiden der Rinde oder bei ohne Menschenhand zustande gekommenen Verwundungen wird ein Saft ausgeschwitz, der zu kugeligen, tränen- oder wurmartigen und andersgestalteten Formen erstarrt. Die Farbe ist sehr von Verunreinigungen abhängig. Nur ganz hell gefärbte Sorten des Nil- und Senegalgummi sollen für kosmetische Zwecke Verwendung finden. Akaziengummi ist der Typus der arabinreichen Gummis. Es löst sich in dem doppelten Gewichte Wasser zu einem gegen Lackmus sauer reagierenden Sol. Die sauren Verbindungen sind zum Teil an Calcium, auch an Kalium und Magnesium gebunden.

Gummi Traganth wird von mehreren Astragalusarten, dornigen Sträuchern aus der Familie der Schmetterlingsblütler gewonnen. Von den zahlreichen Arten sei nur der kleinasiatische *Astragalus gummifer* Labillardière und der griechische *A. cyllenaus* Boiss. et Heldr. hervorgehoben. Als Produktionsländer sind vor allem Kleinasien, Persien und Griechenland zu erwähnen, die verschieden bewertete Sorten in den Handel bringen. Bei Verwundung der Achsen erfolgt ein Umwandlungsprozeß ganzer Gewebspartien zu Gummi, welches aus den Wunden unter Druck austritt und erstarrt. Der Traganth zeigt verschiedene Formen, nach denen er benannt wird, Blätter-, Faden-, Stengel-, Wurm-, Knollentraganth. Traganth ist der Vertreter der Bassoringummis. Im Wasser quillt er sehr stark auf.

Stärkekleister- und Eiweißdrogen.

Auf die Verwendung von Stärkekleister für Grundlagen von kosmetischen Präparaten wurde schon hingewiesen. Glyzerinsalben, Glyzerincrèmes sind gewöhnlich mit Stärke zubereitet. So lautet die Vorschrift des österreichischen Arzneibuches für die Glyzerinsalbe: 100 Teile Glyzerin werden auf beiläufig 110° erhitzt und eine gleichförmige Mischung aus 10 Teilen Weizenstärke und 20 Teilen Wasser zugesetzt. Unter stetem Rühren wird die Masse zu einer gleichmäßigen durchscheinenden Gallerte verarbeitet.

Die am häufigsten angewandten Mittel dieser Gruppe sind die Mandelkleie und Getreidemehlkleie. Man setzt Bädern, besonders bei empfindlicher Haut, Kleie im abgekochten Zustande zu oder man bringt die in einem Gaze- oder Leinwandbeutelchen befindliche Kleie in das Bad. Schließlich ist Mandelkleie eine beliebte Zutat ins tägliche Waschwasser. Als Getreidekleien bezeichnet man bestimmte Abfälle des Mahlgutes, im wesentlichen Bestandteile der Frucht- und Samenhaut und der äußersten Teile des Samenkerns. Um einen Überblick über die Zusammensetzung der Kleie zu geben, sei eine Analyse S. Weinwurms¹⁾ gebracht. Nach ihm enthält feine Weizen-Dunstkleie 11,35 % Wasser, dann in der Trockensubstanz 13,5 % Stickstoffsubstanz, 3,06 % Amide, 4,54 % Fett, 63,64 % stickstofffreie Extraktivstoffe, 8,41 % Rohfaser, 6,55 % Asche. Außer den Proteinstoffen wirken in der gleichen Richtung die Reste der Stärke. Auf Fett wurde schon

¹⁾ S. Weinwurm, Österr.-ung. Ztschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtsch. 1890, 19.

verwiesen. Die gleichen Stoffe und die gleiche Wirkung kommen der Mandelkleie zu. Es ist dies eigentlich der Preßrückstand der Mandel, der nach dem Abpressen des Öles zurückbleibt. Er wird gepulvert und als Waschmittel verwendet. Häufig setzt man ihm andere Mittel zu, z. B. Soda, Borax, saponinhaltige Waschmittel. Derartige Präparate allenfalls noch gemengt mit anderen pflanzlichen Drogen und parfümiert finden sich im Handel unter den wohlklingendsten Bezeichnungen.

Saponindrogen.

Eine weitere Gruppe von kosmetischen Mitteln ist durch saponinhaltige Drogen gegeben. Sie werden in gleicher Weise wie Seifen als Hilfsmittel zur Reinigung verwendet. Extrakte aus Saponindrogen werden zu diesem Zwecke häufig den Toiletteseifen beigemischt, um ein gutes Schäumen der Seife zu bewirken. In der Zeit während des Krieges trat in den Ländern der Zentralmächte infolge Fettnot eine große Knappheit an Seifen ein, der durch verschiedene Maßnahmen entgegengetreten wurde. In erster Linie schuf man Seifenersatzmittel, die allerdings zum größten Teil nur wenig befriedigten. Die für Toilettewecke bestimmten waren meistens mit feingepulvertem Ton oder Talk stark gestreckte Seifen, denen außerdem Extrakte aus saponinhaltigen Pflanzen zugesetzt worden waren. Mischungen aus den feingepulverten Drogen mit einem geringen Sodazusatz oder für empfindlichere Haut Gemenge aus Saponindrogen und Schleimeiweißdrogen haben sich sehr gut bewährt¹⁾.

Saponin²⁾ ist ein Sammelbegriff für Substanzen, die sich durch bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnen, aber zweifellos verschiedenen chemischen Gruppen angehören. Die Saponine lösen sich meistens leicht in Wasser, sind in Alkohol schwerer löslich, nicht löslich in Chloroform und Äther; mit Phenol lassen sie sich ausschütteln. Die kolloidalen wäßrigen Lösungen bilden beim Schütteln einen starken und lange bestehenden Schaum. Die Saponine sind Glykoside ohne Stickstoff, die bei der Säurehydrolyse als Zuckerbestandteil Hexosen und Pentosen, Methylpentosen, Glukuron- und Galakturonsäure, bei der Alkali-hydrolyse außerdem Fettsäuren liefern, und zwar Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Methyläthyllessigsäure liefern. Die Verseifung geht stufenweise vor sich. Die erhaltenen Produkte führen den Namen Sapogenin, also Anfangs- und Endsapogenine. Über die Natur der Sapogenine ist man im unklaren. Sehr viele scheinen zu Terpenen Beziehungen zu besitzen. Nach der Bruttoformel der Saponine oder Sapogenine (ein häufig vorkommendes Endsapogenin wird als Sapogenol bezeichnet) sind mehrere Reihen aufgestellt worden, wie 1. Saponine mit der Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$, 2. solche mit der Formel $C_nH_{2n-16}O_{28}$, 3. Saponine, deren Sapogenol der Formel $C_nH_{2n-6}O_2$ entspricht. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben die Saponine beim Stehen an der Luft eine rosefarbene Färbung. Die Saponine sind im allgemeinen Plasmagifte und reizen die tierischen Zellen. Von Stearinen werden sie in alkoholischer Lösung gefällt. Diese Eigenschaft scheint für das Zustandekommen einer überaus charakteristischen Reaktion der Saponine, nämlich der Hämolyse von Bedeutung zu sein. Wird eine Aufschwemmung roter Blutkörperchen in isotonischer Salzlösung mit einer Saponinlösung zusammengebracht, so tritt der Blutfarbstoff, das Hämoglobin, aus den Blutkörperchen in die Flüssigkeit aus und färbt die Lösung schön rot. Da die Stromata der Blutkörperchen den gleichen Brechungsindex wie die Lösung besitzen, erscheint die früher deck-

¹⁾ M. Joachimowitz, Ztschr. d. allg. österr. Ap.-Vereins 1916, Nr. 42.

²⁾ Zusammenfassende Darstellung mit Literaturangaben vgl. R. Kobert, Heil- u. Gewürzpfl. I (1917), 161.

farbene, undurchsichtige Lösung nunmehr lackfarben, durchsichtig. Die hämolytische Wirkung läßt sich zur biologischen Bewertung der Saponindrogen heranziehen. Die reinigende Wirkung der Saponine ist eine hervorragende. Schon frühzeitig ist sie erkannt worden und es wird bereits aus dem Altertum über die Verwendung von Saponindrogen zum Waschen, besonders von feinen Stoffen berichtet, ebenso wie auch heute empfindliche Gewebe mit Seifenwurzel, Quillajarinde gewaschen werden. Die reinigende Wirkung der kolloiden Saponine ist in ihrer oberflächenaktiven Eigenschaft begründet. Sie erniedrigen die Oberflächenspannung stark und reichern sich in der Oberfläche der Lösung an. Sie umhüllen derart die Schmutzteilechen mit ihrem Schaum und verdrängen sie.

Saponine finden sich in zahlreichen Pflanzen vor. Einige Pflanzenfamilien sind durch sie charakterisiert, wie z. B. die Nelkengewächse. Sie kommen in allen Organen vor. Die Mengen, die sie in einer Droge erreichen, können sehr bedeutende sein, bis 20 %. Im folgenden werden einige wichtigere Saponindrogen angeführt, die in der Kosmetik Verwendung finden.

Die Seifennüsse sind die Früchte mehrerer Sapindusarten, z. B. *S. saponaria* L., *S. Rarak* DC., *S. trifoliatu*s L., *S. Mukurosi* Gaertn., Bäumen aus der Familie der Sapindaceen. Die Handelsdroge liefernden Arten kommen in Nord- und Südamerika, Westindien, Süd- und Ostasien vor. Die gelben kirschgroßen Früchte enthalten in ihren Fruchtschalen große Mengen Saponin. Es kommen entweder die ganzen, technisch sehr viel verwendeten Nüsse getrocknet in den Handel oder die gerösteten gepulverten Fruchtschalen als Rohsaponin oder schließlich durch Anrühren mit Wasser hergestellte seifenartige Stücke.

Als Panamarinde, Seifenrinde ist die Rinde von *Quillaja saponaria* Molina bekannt. Es ist dies ein Baum aus der Familie der Rosaceen, der in Peru, Chile und Bolivien vorkommt. In den Handel gelangt die oberflächlich geschälte Stammrinde in Form von plattenförmigen Stücken von weißer oder graurötlicher Farbe. Die Rinde reizt beim Brechen und Zerkleinern stark zum Niesen. Sie enthält bis 10 % Saponine. Außer zu technischen Zwecken als Waschmittel wird sie pharmazeutisch und kosmetisch verwendet.

Die Samen der Roßkastanie, *Aesculus hippocastanum* L. des bekannten Alleebaumes, haben während des Krieges wegen ihres hohen Stärkegehaltes als wertvolles Nahrungsmittel hauptsächlich für Tiere eine große Bedeutung erlangt. Zum unmittelbaren Genuß erschienen sie aber nicht geeignet, da der hohe Saponingehalt stört. Durch Extraktion mit Wasser oder Wasser-Alkohol lassen sich die Saponine zugleich mit anderen Stoffen entfernen. Diese Extrakte haben für Seifensurrogate Verwendung gefunden.

Von den sonstigen Saponindrogen sei nur noch die Seifenwurzel genannt, von welcher der Handel eine rote und eine levantinische kennt. Erstere stammt von *Saponaria officinalis* L., dem Seifenkraut, einer ausdauernden Pflanze aus der Familie der Caryophyllaceen, die in Mitteleuropa allgemein verbreitet ist. Sie enthält 4—5 % Saponine. Die Stammpflanzen der weißen oder levantinischen Sorte gehören gleichfalls den Caryophyllaceen an. Diese Sorte stammt von *Gypsophila paniculata* L. und *G. Arrostii* Gussone, welche in der Levante, Süditalien, Ägypten, Ungarn, Spanien und Sizilien vorkommen. Sie enthält gewöhnlich weniger Saponine als die rote Seifenwurzel.

Luffa.

An die Saponindrogen möge sich eine Droge anschließen, die ausschließlich als rein mechanisch wirkendes Hilfsmittel bei der Reinigung des Körpers dient.

Es ist das der sog. Luffaschwamm, der in derselben Weise wie der gewöhnliche Badeschwamm und an seiner Statt verwendet wird. Der Luffaschwamm stammt von *Luffa aegyptiaca* Mill., einem einjährigen Kürbisgewächs, das in Arabien und Ägypten einheimisch ist, in Nordamerika, Westindien und Japan kultiviert wird. Die gurkenähnlichen, über $\frac{1}{2}$ m langen fleischigen Früchte werden durch 1—2 Monate faulen gelassen, und nachdem durch Waschen alle Teile bis auf das Gefäßbündelnetz entfernt wurden, getrocknet. Der trockene Luffaschwamm ist eine faserige spröde Masse, der in Wasser gelegt weich wird und dieses aufnimmt. Er ist widerstandsfähiger als der gewöhnliche Badeschwamm.

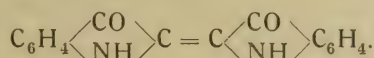
Farbstoffdrogen.

Von den in der Kosmetik angewandten Farbstoffen stammen mehrere aus dem Pflanzenreich und sind aus Drogen dargestellt, einige wenige bestehen aus den unverarbeiteten Drogen. Bezüglich der allgemeinen Beurteilung der kosmetischen Farbstoffe sei auf das Kapitel „Die in der Kosmetik gebräuchlichen Farbstoffe“ verwiesen. Die gegenwärtig noch in Verwendung stehenden pflanzlichen Farbstoffe lassen sich in drei Gruppen bringen: 1. in die Haarfärbemittel, 2. in die den Schminken und Pudern, 3. in die den Toiletteseifen zugesetzten Farben. Auf die genaue Kenntnis der Farbsubstanzen, welche dank tiefgründiger Studien die Farbstoffchemie in den letzten Jahren uns vermittelt hat, ist es zurückzuführen, daß aus Pflanzen dargestellte chemische Verbindungen und noch viel mehr synthetisch gewonnene Produkte die Pflanzenfarben immer weiter zurückgedrängt und letztere auf wenige Anwendungsgebiete beschränkt haben. Die chemische Industrie ist heute imstande, mit wenigen Ausnahmen ebenso vortreffliche Farben zu liefern, wie sie früher aus dem Pflanzenreich bezogen wurden. Eigentlich spielen pflanzliche Farbstoffe nur in der Kosmetik des Haares eine größere Rolle, was wohl auf den Umstand zurückzuführen ist, daß das Gebiet vielfach Laien überlassen ist, andererseits die Beziehungen zwischen Physiologie und Chemie zu wenig rege sind, trotzdem sie die unerläßliche Voraussetzung für einen Fortschritt auf diesem Gebiete bilden. So kommt es, daß entweder noch immer mit schädlichen Stoffen gearbeitet wird oder daß seit den ältesten Zeiten in Verwendung stehende Methoden und Mittel sowie einst das Substrat der Haarfärbekunst bilden.

Zu den am häufigsten angewandten Haarfärbemitteln im Orient zählen die Henna und der Indigo. Auch bei uns besitzen beide ihre Anhänger und mehrere Haarfarben des Handels enthalten beide Substanzen als wirksames Prinzip. Als Henna bezeichnet man die mit Zweigstücken gemengten, getrockneten und zerkleinerten Blätter des Hennastrauches, *Lawsonia inermis* L. Dieser Strauch, der Familie der Lythraceen angehörend, erstreckt sein Verbreitungsgebiet über die südlichen Küsten des Mittelmeeres und über einen Gürtel, der sich von Kleinasien bis China hinzieht. Die kleinen Blätter enthalten außer Gerbstoffen und Harzen einen in Wasser löslichen gelbroten Farbstoff, der chemisch noch vollständig ungeklärt ist. In den Stengeln ist der Farbstoff in größerer Menge als in den Blättern vorhanden. Im Orient benützt man die Henna außer zur Färbung der Haare auch zur Rotfärbung der Finger- und Fußnägel und der Handflächen. Die zerkleinerte Droge wird mit wenig Wasser aufgekocht und der entstandene Brei auf die Haare aufgetragen. Nach einigen Stunden ist eine orangerote Färbung der Haare entstanden.

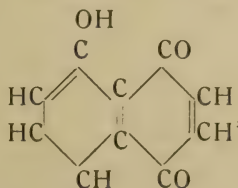
Um eine Schwarzfärbung zu erzielen, ist es nun notwendig, nachher das Haar mit einem ähnlich zubereiteten Brei der Indigopflanze zu behandeln. Indigo ist bekanntlich eine Substanz, die in einer Vorstufe in mehreren Pflanzen sich vor-

findet. Technisch haben größere Bedeutung nur die einheimische *Isatis tinctoria* L., der Färberwaid, und einige Indigoferaarten erlangt, deren Kultur den Färberwaid ganz zurückgedrängt hat. Von den zur Gewinnung des Indigos kultivierten Arten sind die wichtigsten: *I. tinctoria* L., *I. disperma* L., *I. anil* L., *I. argentea* L. Den meisten natürlichen Indigo liefert Indien. In den Blättern der lebenden Pflanze ist Indikan enthalten, ein Glykosid, welches bei der weiteren Verarbeitung der Pflanze, im wesentlichen einem mit hydrolytischer Spaltung und Oxydation einhergehenden Prozeß, aus dem Indoxyl den Indigo liefert. Der natürliche Indigo ist keine chemisch einheitliche Substanz, sondern die verschiedenen Handelssorten enthalten das Indigblau in verschiedenen großen Mengen. Das Indigblau, eine in Wasser, Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten nicht lösliche Substanz ist ein Indolderivat der Formel:



In den letzten Jahren vor dem Kriege hat der natürliche Indigo dem in Deutschland künstlich dargestellten immer weiter das Feld räumen müssen, doch ist infolge der Unterbrechung der normalen Handelsbeziehungen in der Kriegszeit die Indigokultur in den englischen Kolonien wieder in größerem Maßstabe aufgenommen worden. Es kann aber bei der Reinheit und Billigkeit des synthetischen Farbstoffes keinem Zweifel unterliegen, daß es sich hierbei nur um eine vorübergehende Erscheinung handelt. Bei der Nachbehandlung des mit Henna gefärbten Haares mit dem Brei der Indigopflanze erfolgt die Indigobildung am Haare selbst in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung der Farbe aus der Droge. Wollte man Indigo selbst verwenden, dann müßte man der Färbung das Verfahren zugrunde legen, das bei der Indigofärbung von Textilgeweben eingehalten wird. Es müßte das Haar mit einer Indigoküpe, also einer durch Reduktion des Indigblau hergestellten Lösung von Indigweiß behandelt werden. Die mit Henna und Indigo erzielte Haarfarbe ist eine schön schwarze. Durch Anwendung geringerer Konzentrationen und bei Einschränkung der Einwirkungszeit können auch dunkelblonde und braune Farbtöne erhalten werden. Die Färbung ist eine sehr haltbare und unschädliche.

Zu den beliebtesten Mitteln zum Dunkelfärben der Haare gehören im Hause hergestellte oder aus dem Handel bezogene Extrakte von Nußschalen. Diese sind die Fruchtschalen der reifen Walnüsse, der Früchte des im Himalaya heimischen, in Europa häufig kultivierten und auch verwilderten Walnußbaumes, *Juglans regia* L. Dieselbe Verwendungsmöglichkeit wie die Nußschalen besitzen die unreifen ganzen Früchte und die Blätter. Die genannten Pflanzenorgane enthalten neben anderen Stoffen Gerbstoffe und Derivate des Juglons. Man wird nicht fehl gehen, wenn man die Wirksamkeit der Präparate im wesentlichen auf die Juglonderivate bezieht. Das Juglon selbst ist ein Oxy- α -naphthochinon:



rote nadelförmige Kristalle, die in Alkohol löslich sind. In verdünnten Alkalien schlägt die entstandene rote Färbung allmählich in Braun um. Außer Juglon ist α - und β -Hydrojuglon vorhanden, isomere Trioxynaphthaline, von denen die α -Verbindung bei der Oxydation in Juglon übergeführt wird. Die Nußextrakte

besitzen keine starke Färbekraft, müssen daher anhaltend verwendet werden. Die erzielte Farbe, eine braune, ist sehr haltbar. Der Darstellung und Verwendung von ähnlich konstituierten Haarfärbemitteln, die sich gut bewähren dürften, liegt noch ein weites Betätigungsfeld offen.

Einer Erwähnung bedürfen in diesem Zusammenhange die kleinen Kamillen, die beim Volke sehr gern zum Hellertönen des Haares benutzt werden. Waschungen und Umschläge mit einem Absud des Kamillentees sollen diesem Zwecke dienen. Der Erfolg ist ein sehr problematischer. Für die Deutung der immerhin feststellbaren Wirkung wird das ätherische Öl herangezogen, dessen peroxyartige Verbindungen mit Wasserstoffperoxyd auf die gleiche Stufe zu stellen wären.

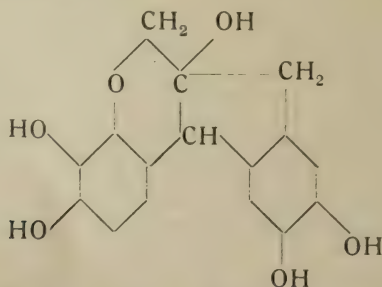
In den Gruppen der Farbstoffe, die Schminken, Pudern und Seifen zugesetzt werden, sind jene pflanzlicher Natur nur schwach vertreten. Im ganzen sind Orlean, Safran, Saflor, Rotholz, Curcuma anzuführen.

Orlean ist eine orangerote unangenehm riechende Masse, die aus den Samen eines Strauches aus der Familie der Bixaceen gewonnen wird. Der Strauch, *Bixa orellana* L. — weniger wird *B. urucarana* Willd. verwendet — ist im nördlichen Südamerika zu Hause und wird in tropischen Gegenden Amerikas, Asiens, Afrikas kultiviert. Die Samen sind von einer leicht abreibbaren roten Schichte bedeckt, welche mechanisch mit Hilfe von Wasser oder unter Gärenlassen von den Samenschalen isoliert wird. Der Handel kennt mehrere Sorten. Außer harzigen und anderen Bestandteilen ist ein roter Farbstoff vorhanden, das Bixin, dessen Strukturformel unbekannt ist. Orlean ist ein unschädlicher zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln, kosmetischen Präparaten und Textilwaren gern verwendeter Farbstoff.

Safran sind die vorsichtig getrockneten Blütennarben von *Crocus sativus* L., einer Knollen tragenden Iridacee, als deren Ursprungsgebiet wahrscheinlich die kaukasischen Länder anzusehen sind. Die Pflanze wird in Spanien und Frankreich kultiviert. Die braunroten, einen eigenartigen Geruch besitzenden Narben enthalten außer Geruchstoffen einen ungemein ausgiebigen Farbstoff, das Crocin. Dieser ist eine glykosidische Verbindung, dessen Spaltungsprodukt das Crocetin mit dem Kohlenwasserstoff Carotin verwandt sein dürfte. Der Farbstoff ist in Wasser leicht löslich.

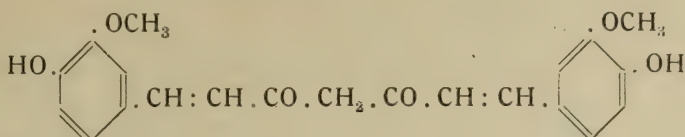
Weniger verwendet werden Saflor, Rotholz und andere Farbhölzer und Curcuma. Der Saflor, *Carthamus tinctorius* L. ist ein Korbbütler, der im Orient, weniger bei uns kultiviert wird; die Droge wird aus den vom Fruchtknoten abgelösten Scheibenblüten gebildet. Die Corolle enthält einen roten und gelben Farbstoff.

Das Rotholz ist ein Beispiel der heute nur mehr selten verwendeten Farbhölzer. Man unterscheidet zwei Rothölzer, das Fernambukholz (Brasil-, westindisches Rotholz) und das Sappanholz (ostindisches Rotholz). Beide stammen von Caesalpiniaarten, Bäumen aus der Familie der Schmetterlingsblütler, und zwar das erstere von der amerikanischen *C. echinata* Lam., das zweite von der ostindischen *C. sappan*. Außer Gerbstoffen findet sich Brasilin vor, ein dem Hämatoxylin nahestehendes Chromogen, farblose oder gelbe Nadeln, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen.



Hämatoxylinformel nach W. H. Perkin. Brasilin besitzt eine OH-Gruppe weniger.

Curcuma, bekannt durch seine Verwendung als Reagens für Borsäure, ist der Wurzelstock einer asiatischen Zingiberacee, *Curcuma longa* L. Die Droge enthält Harz, ätherisches Öl, welche Stoffe ihre Anwendung als Gewürz bedingen, und das kristallisierbare Curcumin. Dieser Farbstoff hat sich nach neueren Untersuchungen¹⁾ als Diferuloylmethan

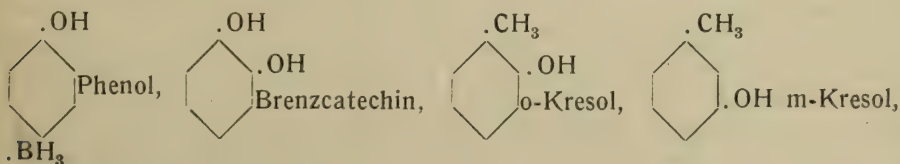


herausgestellt.

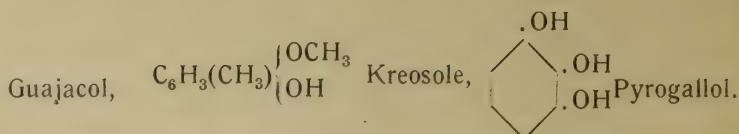
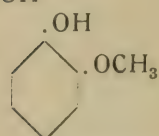
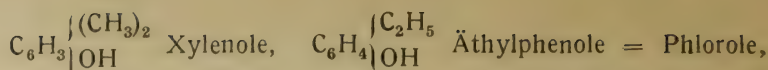
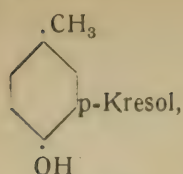
Teer.

Anhangsweise möge der Teer behandelt werden, der in der Kosmetik und der Therapie der Haut- und Haarkrankheiten eine hervorragende Rolle spielt. Mehrere kosmetische Präparate wie Haarwässer oder Seifen sind mit Zusatz von Teer oder Teerbestandteilen hergestellt. In erster Linie verwendet man für kosmetische Zwecke Holzteer, weniger den Steinkohlenteer.

Der Holzteer, *Pix liquida*, ist jene bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltene Fraktion, die sich als dicke schwarzbraune Flüssigkeit unter der wäßrigen Schichte abscheidet. Die Eigenschaften des Holzteeres hängen von der bei der Darstellung angewandten Temperatur, von dem Druck, vor allem von der Holzart ab, die verwendet wurde. Zwischen Nadelholz- und Buchenholzteer lassen sich größere Unterschiede feststellen, wobei der erstere infolge seiner besseren technischen Verwendungsmöglichkeit der geschätztere ist. Für pharmazeutische und kosmetische Zwecke werden Nadelholzteer, darunter als besondere Sorte das Oleum cadinum (Oleum juniperi empyreumaticum), von *Juniperus oxycedrus* L. und anderen Juniperusarten stammend, und Laubholzteer verwendet. Bei letzterem erfreuen sich zwei einer größeren Wertschätzung, der Teer der Buche oder Holzteer schlechtweg und der Teer der Birke, Oleum rusci (Oleum betulae empyreumaticum). Der Holzteer ist ein Gemenge von zahlreichen Verbindungen. Es seien angeführt Paraffin, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Naphthenen; andere Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Naphthalin, Reten; Phenole und Phenoläther, von denen die zwischen 200—220° siedende Fraktion als Kresot bezeichnet wird, Säuren, wie Essigsäure, Phenolkarbonsäuren, harzige und andere Substanzen. Der Nadelholzteer enthält die aus dem Holze übergegangenen Bestandteile des ätherischen Öles und unterscheidet sich in erster Linie durch diesen Umstand von Holzteer; außerdem enthält er reichlich zweiatomige Phenole. Der Buchenholzteer enthält wieder mehr zwei- und dreiatomige, der Birkenholzteer ein- und zweiatomige Phenole. Die eigentlich wirksamen Bestandteile sind die Phenole und Phenoläther, z. B.:



¹⁾ V. Lampe, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 51 (1918), 1347.



In konzentrierter Form ist der Teer ein sehr wirksames Mittel. Die Phenole und Phenoläther wirken antiseptisch und adstringierend, in konzentrierter Form ätzend. Besonders wertvoll für den Dermatologen ist ihre keratoplastische und keratolytische Wirkung auf die Haut, die sich in einer stärkeren Schälung und Neubildung der verhornten Epidermisschichten äußert. Ob diese Wirkung als eine Folge der stark reduzierenden Eigenschaft der Phenole zu betrachten ist, bedarf noch der Klärung. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß der Teer in verdünnter Form vorwiegend als antiseptisches Adstringens wirkt, in konzentrierterer als scharfes Ätzmittel. Die Kosmetik macht fast nur von der Adstriktion Gebrauch und verwendet die Teere in Form von Salben, Pasten, Seifen, alkoholischen Lösungen in derselben Weise wie die Gerbstoffe. Zahlreiche Kosmetika des Handels, besonders Haarwässer enthalten Teer. Auf die ausgebreitete therapeutische Anwendung wird hier nicht weiter eingegangen.

Der Nadelholzteer enthält, wie schon erwähnt, größere Menge von ätherischem Öl und Harz. Infolgedessen wird die adstringierende Wirkung zum Teil durch die reizende der ätherischen Öle paralytisiert und es ist daher für kosmetische Zwecke, wenn es auf die Adstriktion ankommt, dem Laubholzteer der Vorzug einzuräumen.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie der Holzteer besitzt nach einer Richtung der Steinkohlenteer (Pix lithranthracis). Auch in ihm sind Phenole vorhanden und Kohlenwasserstoffe, die letzteren in größerer Menge. Von den Phenolen das Phenol und Kresole. Von den Kohlenwasserstoffen sind besonders Benzol, Toluol, Naphthalin und Anthracen zu erwähnen. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Holzteer liegt in der Anwesenheit von basischen Substanzen, wie Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Chinaldin. Aus der angegebenen Zusammensetzung folgt, daß der Steinkohlenteer nur zum Teil den Holzteer für kosmetische Präparate ersetzen kann. Tatsächlich wird für letztere Zwecke der Steinkohlenteer bedeutend weniger in Verwendung gezogen, eigentlich nur die mehr oder weniger gereinigte phenolhaltige Fraktion.

Den Teerpräparaten haften mehrere Mängel an, die zu beseitigen die kosmetische Industrie anstreben muß. Als größter ist abgesehen von unangenehmen äußeren Eigenschaften wie Geruch, Farbe, die Beimengung von unwirksamen oder sogar mit unangenehmen Nebenwirkungen behafteten Substanzen zu betrachten. Es wird also zunächst eine Veredlung des Teers in dieser Richtung hin Platz greifen müssen, wozu übrigens in mehreren Handelspräparaten bereits der Versuch gemacht ist, ferner wird die kosmetische Industrie an Stelle der gereinigten wirksamen Fraktionen, die noch immer unangenehme Nebenwirkungen und nicht vorteilhafte äußere Eigenschaften (Geruch) aufzuweisen haben, Derivate setzen müssen, die dieser unvorteilhaften Eigenschaften entkleidet sind.

Zusammenstellung der benutzten und der für den Gegenstand in Betracht kommenden Literatur (Bücher):

Abderhalden, E., Biochemisches Handlexikon. Jul. Springer, Berlin.

- Arzneibuch, österreichisches, Kommentar zur 8. Ausg. der österr. Pharmakopoe, III. Bd. C. Gerolds Sohn, Wien 1906.
- Eichhoff, P. J., Praktische Kosmetik für Ärzte, II. Aufl. F. Deuticke, Leipzig u. Wien 1902.
- Gildemeister, E., Die ätherischen Öle, II. Aufl., 3 Bde. L. Staackmann, Leipzig.
- Haberlandt, S., Physiologische Pflanzenanatomie, 5. Aufl. Leipzig, Engelmann 1918.
- Herzog, R. O., Chemische Technologie der organischen Verbindungen. C. Winter, Heidelberg 1912.
- Jeßner, S., Hautkrankheiten, einschließlich Syphilide und Kosmetik, III. Aufl. C. Kabitisch, Würzburg 1906.
- Meyer, H. H. und R. Gottlieb, Die experimentelle Pharmakologie als Grundlage der Arzneibehandlung, III. Aufl. Urban & Schwarzenberg, Wien 1914.
- Moeller, Jos., Lehrbuch der Pharmakognosie, II. Aufl. Hölder, Wien 1906.
- Moeller, J. und H. Thoms, Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie, II. Aufl. mit einem Ergänzungsband. Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien.
- Paschkis, Kosmetik für Ärzte, III. Aufl. Hölder, Wien 1905.
- Planchon-Collin, Les Drogues simples d'origine végétale. O. Doin, Paris 1895.
- Pöschl, V., Grundzüge der wissenschaftlichen Drogenkunde. A. L. Hermann, Berlin 1917.
- Rijn, J. J. L. van, Die Glykoside. Bornträger, Berlin 1900.
- Rosenthaler, L., Der Nachweis organischer Verbindungen als XIX./XX. Bd. von „Die chemische Analyse“. F. Enke, Stuttgart 1914.
- Schmidt, E., Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, 2 Bde., V. Aufl. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1910.
- Tappeiner, H. v., Lehrbuch der Arzneimittellehre und Arzneiverordnungslehre, II. Aufl. F. C. W. Vogel, Leipzig 1916.
- Tschirch, A., Handbuch der Pharmakognosie. C. H. Tauchnitz, Leipzig 1909.
- Vogl, A. v., Kommentar zur 8. Ausgabe der österr. Pharmakopoe, II. Bd: Arzneikörper aus den 3 Naturreichen in pharmakognostischer Beziehung. C. Gerolds Sohn, Wien 1908.
- Wasicky, R., Anleitung für die pharmakognostischen Übungen. F. Deuticke, Wien 1919.
- Wehmer, C., Die Pflanzenstoffe. G. Fischer, Jena 1911.
- Wiesner, Jul., Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. II. Aufl., Engelmann, Leipzig 1900 und III. Aufl. die erschienenen Bde. I. u. II, 1. Teil.
- Zörnig, H., Arzneidroge, 2 Teile. W. Klinkhardt, Leipzig 1909.

Kapital 3.

Harze und Balsame in der Kosmetik.

Von Professor Dr. med. et Mr. Ph. R. Wasicky-Wien.

Die Anwendung von Harzen und Balsamen in der Kosmetik ist eine uralte Errungenschaft des Menschengeschlechtes ebenso wie jene der pflanzlichen Drogen, denen sie sich methodisch und systematisch nach jeder Richtung hin anreihen. Zunächst wird es wohl der angenehme Geruch, der vielen Harzen eigen ist, gewesen sein, der die Aufmerksamkeit des Menschen auf sich gezogen hat. Auch heute verdankt ein großer Teil der Substanzen dieser Gruppe der erwähnten Eigenschaft seine Verwendung. Allmählich lernte man andere erwünschte Wirkungen kennen, worauf es zurückzuführen ist, daß sich die Harze und Balsame einen dauernden Platz in der Reihe der kosmetischen Mittel errungen haben.

Schon normalerweise werden Harze und Balsame von vielen Pflanzen ausgeschieden genau so wie die ätherischen Öle, und zwar in denselben oder ähnlich gebauten Organen, am häufigsten in größeren Lücken und Gängen zwischen den Zellen. Die meisten technisch verwendeten Harze sind aber pathologischer Natur. Erst auf eine Läsion des Pflanzengewebes hin erfolgt eine Absonderung von harzigen Substanzen. Man bezeichnet diesen Vorgang als sekundären Harzfluß. Ein Beispiel soll den eigenartigen Prozeß veranschaulichen, der zuerst von J. Moeller¹⁾ geklärt wurde. Die Stammpflanze des *Styraxbalsames*, *Liquidambar orientalis* Miller besitzt normalerweise in der Rinde und im Holz keine Sekreträume. Verwundet man aber die Rinde auf irgendeine Weise, dann bilden sich in dem auf den Wundreiz hin entstandenen Neuholz große Sekreträume mit dem Balsam. Bei anderen Pflanzen wie z. B. bei der Föhre besteht wohl in der Rinde und im Holz ein kommunizierendes Kanalsystem, welches beim Anschneiden Balsam abfließen läßt, aber auch hier erfolgt die eigentliche und vermehrte Produktion des Balsams erst auf den Wundreiz hin.

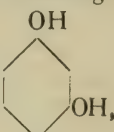
In den meisten Fällen also liefert die Pflanze eine Flüssigkeit, die je nach den Eigenschaften der in ihr enthaltenen Verbindungen flüssig bleibt oder in den festen Aggregatzustand übergeht, in der Regel infolge Verdunstens des vorhandenen ätherischen Öles. Bei der Gewinnung wird der Balsam aufgefangen oder aus der Pflanze extrahiert. In anderen Fällen wird das Harz zunächst erstarren gelassen und dann auf irgendeine Weise gewonnen. Dies gilt auch für jene Harze, die schon in der Pflanze sich in fester Form abscheiden. Nach der Konsistenz spricht man von

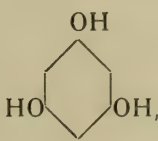

¹⁾ J. Moeller, Lotos 1875. — Ztschr. d. allg. öst. Ap.-Ver. 1894.

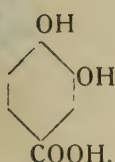
Hart-, Weichharzen und Balsamen, welche letztere entweder aus dauernd flüssig bleibenden Verbindungen bestehen, z. B. Perubalsam, oder Lösungen von Harzen in ätherischen Ölen darstellen, z. B. Terpentin.

Harze sind immer sehr komplizierte Gemenge, die außer den eigentlichen Harzsubstanzen noch andere Stoffe in sehr geringen oder größeren Mengen enthalten, so Gerbstoffe, Salze, Gummi, Kautschuk, Eiweiß. Jene Harze, die große Mengen von Gummi führen, werden üblicherweise als Gummiharze von den übrigen abgetrennt. Sie fallen zum Teil mit den eingetrockneten Milchsäften zusammen, die in eigenen Sekretbehältern vieler Pflanzen, den Milchsaftröhren, enthalten sind. Die eigentlichen Harze bestehen, wenn sie fest sind, aus gummi- oder glasartigen Stücken, deren Oberfläche häufig ein charakteristisches Aussehen besitzt. In der Wärme erweichen sie und brennen beim Anzünden mit stark rußender Flamme. In Wasser sind sie nicht löslich, ziemlich gut löslich in Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten, und zwar in kolloidaler Form. Durch Eingießen verdünnter alkoholischer Harzlösungen in Wasser erhält man Harzsole.

Die Harze enthalten nach der Elementaranalyse Wasserstoff, viel Kohlenstoff, wenig Sauerstoff, keinen Stickstoff. Bei der Kalischmelze erhält man ein Gemenge

von Phenolen und Phenolkarbonsäuren, und zwar in großen Mengen Resorcin ,

Phloroglucin , Paraoxybenzoesäure  und Protokatechusäure



Schon dadurch verraten sie ihre engen Beziehungen zu den Gerbstoffen.

Bei der Zinkstaubdestillation liefern sie Kohlenwasserstoffe, und zwar gewöhnlich solche der Benzol-, Naphthalinreihe, Reten u. a. Die eingehende Analyse der Harze stößt auf große Schwierigkeiten, einerseits deswegen, weil sie komplizierte, hoch zusammengesetzte Gemenge darstellen, andererseits weil sie Reagenzien gegenüber eine große Resistenz an den Tag legen. Letzterem Umstand verdanken sie auch ihre Anwendung in der Technik.

Soweit die chemische Analyse in den Bau der Harze und Balsame eingedrungen ist, hat sie ergeben, daß in ihnen zum großen Teile Ester, freie Säuren, Alkohole, Anhydride vorliegen. Diese Bestandteile verteilen sich in verschiedenen großen Mengen auf die verschiedenen Harze, so daß gewöhnlich in irgendeinem Harz, z. B. Ester, in einem anderen etwa Harzsäuren überwiegen. Es handelt sich dabei fast durchwegs um aromatische Verbindungen. Die Alkohole sind in der Regel einatomig, einige von ihnen geben Gerbstoffreaktionen. Die ersteren bezeichnet A. Tschirch¹⁾ als Resinole, die letzteren als Resinotannole (Tannole). Von niedriger molekularen in den Harzen vorkommenden Alkoholen seien angeführt: Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ und Zimtalkohol $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2OH$. Von den Harzsäuren (Resinolsäuren), schwachen aromatischen Säuren weisen einige Beziehungen zu den

¹⁾ A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906.

Phytosterinen auf. Die von vielen Harzen mit Sterinreagenzien eintretende Reaktion wird durch diese Säuren bedingt. Von einfacheren Harzsäuren sind Benzoesäure C_6H_5COOH und Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$ und ihre Derivate zu nennen. Die Ester der genannten Alkohole und Säuren bezeichnet Tschirch als Resine, die indifferenten, d. h. den angewandten Reagenzien und Methoden widerstehenden als Resene. Die gegebene Darstellung bezieht sich auf die technisch und pharmazeutisch verwendeten Harze, kann aber nicht den Anspruch erheben, allen Pflanzenharzen, von denen viele überhaupt nicht oder ganz unzureichend analysiert sind, gerecht zu werden. Im allgemeinen dürfte aber der Satz seine Geltung haben, daß die Harze und Balsame chemisch den Substanzengruppen der ätherischen Öle, der Gerbstoffe und der Phytosterine je nach ihrer Genese anzureihen sind. Auf das gemeinsame Vorkommen von Harzen und ätherischen Ölen wurde schon hingewiesen und es ist bekannt, daß manche ätherische Öle auch in reinem Zustand verharzen. Die Beziehungen zu den Gerbstoffen ergeben sich vor allem aus den Gerbstoffreaktionen vieler Harze oder Harzbestandteile und aus dem Verlauf der Kalischmelze, wobei die Beziehungen der Gerbstoffe zu den Harzen in der Pflanze selbst unerörtert bleiben sollen. Der Zusammenhang endlich zwischen Sterinen und Harzen wurde auch schon berührt; daß er ein sehr enger ist, geht schon aus dem Umstand hervor, daß neuerdings¹⁾ die Sterine geradezu als Muttersubstanzen der Harze angesehen werden.

Die Balsame sind, wie erwähnt, Lösungen von Harzen in ätherischem Öl oder ein Gemenge von Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig sind und daher auch in offenen Gefäßen flüssig bleiben. Die ersteren Balsame dagegen verlieren unter den gleichen Bedingungen ihr ätherisches Öl und werden fest.

Die Gummiharze enthalten außer Harzen und ätherischen Ölen wechselnde Mengen Gummi. Dieses bewirkt, falls das Gummiharz mit Wasser angerieben wird, eine mehr oder minder stabile wäßrige Emulsion.

Es folgen drei Analysenbeispiele für je ein Glied der drei angeführten Reihen.

Sumatrabenzoe²⁾ enthält:

1. Styrol, $C_6H_5CH:CH_2$;
2. Benzaldehyd, C_6H_5CHO ;
3. Vanillin, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$ 1 : 2 : 4;
4. freie Benzoesäure, C_6H_5COOH ;
5. freie Zimtsäure, $C_6H_5CH:CH \cdot COOH$;
6. Styrazin (= Zimtsäurezimtester), $C_6H_5CH:CHCOOC_9H_9$;
7. Zimtsäurephenylpropylester, $C_6H_5CH:CH \cdot COOC_9H_{11}$;
8. Harz (Benzoresine) = Zimtsäurebenzoresinolester, $C_6H_5CH:CH \cdot COOC_{16}H_{25}O$ (gibt bei der Verseifung Zimtsäure und Benzoresinol, $C_{16}H_{25}O \cdot OH$);
9. Zimtsäuresumaresinotannolester, $C_6H_5CH:CH \cdot COO \cdot C_{18}H_{19}O_3$ (gibt bei der Verseifung Zimtsäure und Sumaresinotannol, $C_{18}H_{19}O_3OH$).

Benzoe gibt mit Kali geschmolzen:

1. Flüchtige Fettsäuren;
2. Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$;
3. p-Oxybenzoesäure, $C_6H_4(OH) \cdot COOH$;
4. Protokatechusäure, $C_6H_3(OH)_2 \cdot COOH$ 1 : 2 : 4;
5. Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2$ 1 : 2.

¹⁾ Vgl. A. Tschirch, Schweiz. Ap.-Ztg. 1919, 61.

²⁾ M. Bamberger in Jul. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, III. Aufl., I. Bd., S. 204

Benzoe gibt trocken destilliert:

1. Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$;
2. Benzoesäuremethylester, $C_6H_5 \cdot COOCH_3$;
3. Benzoesäurebenzylester, $C_6H_5COOC_7H_7$;
4. Vanillin, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$ 1 : 2 : 4;
5. Guajacol, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ 1 : 2;
6. Acetylguajacol, $C_6H_4(OCH_3CO)(OCH_3)$;
7. Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2$ 1 : 2;
8. Benzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$;
9. Styrol, $C_6H_5CH : CH_2$.

Benzoe gibt bei der Zinkstaubdestillation:

1. Toluol, $C_6H_5CH_3$;
2. o-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$;
3. Naphthalin, $C_{10}H_8$;
4. Methylnaphthalin, $C_{10}H_7CH_3$.

Der Harzbalsam von *Pinus laricio* Poiret (östr. Terpentin)¹⁾ enthält:

1. Zwei freie Harzsäuren, von denen die eine amorph, die andere kristallinisch ist:

1. Durch Ausschütteln mit 1%iger Ammonkarbonatlösung Laricopininsäure.
Sie ist amorph und hat die Formel $C_{21}H_{30}O_3$ 25%.

2. Durch Ausschütteln mit 1%iger Natriumkarbonatlösung Laricopinonsäure.
Sie ist kristallinisch und hat die Formel $C_{20}H_{28}O_4$ 34%.

II. Ätherisches Öl 35%.

III. Ein Resen, gegen Kalihydrat völlig indifferent 2%.

IV. Wasser, Bitterstoff und verunreinigende Substanzen 3—4%.

Das Gummiharz Weihrauch enthält²⁾:

1. Boswellinsäure, freie Harzsäure, $C_{32}H_{52}O_4$ 33%;
2. Olibanoresen gegen Kalihydrat indifferent 33%;
3. Gummi, ähnlich dem arabischen 20%;
4. Bassorin (Gummi) 6—8%;
5. Ätherisches Öl 3—8%;
6. Bitterstoff 0,5%;
7. Pflanzenreste 2—4%.

Die Feststellung der Identität und die Prüfung der Reinheit der Harze und Balsame verwertet in erster Linie deren physikalische, weniger deren chemische Eigenschaften. Aussehen, Farbe, Geruch, Geschmack, Härte, Erweichungspunkt, Lösungsreaktionen, spez. Gew. u. a. physikalische Konstanten werden hierzu in Anspruch genommen. Von chemischen qualitativen Reaktionen sind besonders Farbenreaktionen zu erwähnen, wie die Hirschsohnsche Reaktion mit Trichlor-essigsäure, die Salkowsky-Hessesche Cholesterinreaktion, die Liebermannsche Cholestolreaktion. Für die Reinheitsprüfung kommt der Bestimmung gewisser chemischer Konstanten eine größere Bedeutung zu. Von den im folgenden³⁾ angeführten Zahlen werden am häufigsten die Säure- und Verseifungszahl bestimmt.

1. Säurezahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche die freie Säure von 1 g Harz bei der direkten oder Rücktitration zu binden vermag.

2. Säurezahl der flüchtigen Anteile: die Anzahl Milligramme KOH, welche 500 g Destillat von 0,5 g Gummiharz mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.

¹⁾ A. Tschirch u. Schmidt, Arch. d. Pharm. 241 (1903), 570.

²⁾ A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906, I. Bd., 411.

³⁾ K. Dieterich, Analyse d. Harze, Balsame u. Gummiharze, Berlin 1900, S. 52.

3. Verseifungszahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g Harz bei der Verseifung auf kaltem oder heißem Wege zu binden vermag.

4. Harzzahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit nur alkoholischer Lauge zu binden vermag.

5. Gesamtverseifungszahl: Die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g gewisser Harze und Gummiharze bei der kalten fraktionierten Verseifung mit alkoholischer und wäßriger Lauge nacheinander behandelt, in Summa zu binden vermag.

6. Gummizahl: Die Differenz von Gesamtverseifungs- und Harzzahl.

7. Esterzahl: Die Differenz von Verseifungs- und Säurezahl.

8. Acetylzahl: Die Differenz von Acetylverseifungs- und Acetylsäurezahl.

9. Carbonylzahl: Die Prozente Carbonylsauerstoff der angewandten Substanz.

10. Methylzahl: Die Menge Methyl, welche 1 g Harz ergibt.

Die kosmetische Wirkung der Harze und Balsame deckt sich im allgemeinen mit jener der ätherischen Öle und es sei darüber auf den Abschnitt „Die ätherischen Öle in der Kosmetik“ und die aromatischen Drogen im Abschnitt „Die pflanzlichen Drogen in der Kosmetik“ verwiesen. Sehr viele dienen als Träger von Geruchstoffen, andere als Reizmittel. In der Gruppe der Harze sind alle Grade von den mildest bis zu den am stärksten wirksamen Reizmitteln vertreten. Man verwendet sie als Zusatz zum Waschwasser, zu Haarwässern, zu kosmetischen Mitteln der Mundhöhle. Schließlich wäre nicht der Deckwirkung zu vergessen, die bei der Behandlung mit Harzen angestrebt wird, um kleine Unebenheiten der Gesichtshaut zu verdecken. Die Harze werden für die genannten Zwecke am häufigsten in alkoholischer Lösung gegeben, z. B. für Mund- und Haarwässer. Die Toilettewässer enthalten die Harze in sehr fein verteilter Form in Wasser.

Nachstehend werden die für die Kosmetik wichtigsten Harze bzw. Balsame und Gummiharze behandelt.

Eines der am häufigsten angewandten Harze ist das Benzoe harz. Der Handel kennt mehrere Sorten, doch sind nur zwei von größerer Bedeutung, die Siam- und die Sumatrabenzoe. Die Stammpflanzen beider Sorten sind Bäume aus der Familie der Styracaceen, für die Sumatrabenzoe *Styrax benzoin* Dryander, für die Siambenzoe nach neueren Untersuchungen¹⁾ *St. benzoides* Craib, auch *St. Tonkinensis*, nach Rordorf²⁾ *St. Siamensis* Rordorf. Die Sumatrabenzoe wird auf der Insel Sumatra aus kultivierten, die Siambenzoe aus wilden Bäumen Hinterindiens gewonnen. Die Bäume enthalten keinerlei Sekret, sondern liefern erst bei Verwundungen, die durch Einschneiden, Klopfen, Anbrennen gesetzt werden, ein Wundsekret, das zu dem Harz erstarrt. Nach dem Reinheitsgrad unterscheidet man verschiedene Sorten. Für kosmetische Zwecke zu verwenden ist die beste Siamsorte, Benzoe in Tränen. Diese besteht aus tränenförmigen oder abgeflachten plattenförmigen Stücken, die außen gelbbraunlich, im Innern fettglänzend weiß erscheinen. Der Geruch ist ein sehr angenehmer. Die Sumatrabenzoe enthält in eine graurötliche Grundmasse weiße Einschlüsse eingesprengt. Die ausführliche Analyse der Sumatrabenzoe ist oben angeführt. Die Siambenzoe ist ähnlich zusammengesetzt, nur enthält sie keine Zimtsäure. Nach Tschirch und Lüdy³⁾ besteht sie der Hauptmenge nach (70—80 %) aus Benzoessäureestern des Benzoresinols $C_{16}H_{26}O_2$ und des Sia-resinotannols $C_{12}H_{14}O_3$; außerdem ist freie Benzoesäure (bis über 20 %), 0,3 % eines Benzoessäureesters eines Benzyl- oder Zimtalkohols, 0,15 % Vanillin vorhanden. Das Benzoresinol ist ein weißer, kristallisierbarer, das

¹⁾ C. Hartwich, Ap.-Ztg. 1913, H. 69.

²⁾ H. Rordorf, Schweiz. Ap.-Ztg. 1916, 385.

³⁾ A. Tschirch u. F. Lüdy, Arch. d. Pharm. 231 (1893), 461.

Siaresinotannol ein brauner, amorpher Körper. F. Reinitzer¹⁾ erhielt das Benzoat eines farblosen, kristallisierenden Harzalkohols „Lubanol“ in einer Menge von 17 %. Ferner ist nach ihm das nicht benzoifizierbare Benzoresinol („Siaresinol“) frei vorhanden, übrigens nicht identisch mit dem in der Sumatrabenzoe enthaltenen. A. Zinke und H. Lieb²⁾ halten das Siaresinol Reinitzers identisch mit Benzoresinol und erteilen ihm die Formel $C_{30}H_{48}O_4$. In der Sumatrabenzoe fanden die beiden Autoren ein l-Benzoresinol $C_{29}H_{44}O_4$ und d-Sumaresinol $C_{30}H_{48}O_4$, das als isomer mit Siaresinol zu betrachten ist. Das Benzoresinol Lüdys ist wahrscheinlich ein Gemisch der beiden.

Benzoe ist ein sehr beliebtes und viel gebrauchtes Kosmetikum. Sie wirkt als mildes Reizmittel und wird in Form der alkoholischen Tinktur verwendet, welche dem Waschwasser zugesetzt wird. Zahlreiche Mittel des Handels, zur kosmetischen Behandlung des Teints bestimmt, enthalten Benzoe in wässriger Emulsion (Milch).

Beispiele für Rezepte aus Eichhoff³⁾:

| | |
|---|---------|
| Rp. Tinct. Benzoës | 15,0 |
| Tinct. Balsam. Tolutan. | 3,0 |
| Aqu. Rosar. | 200,0 |
| MDS. Jungfernmilch, als Zusatz zum Waschwasser. | |
| Rp. Benzoës | 5,0 |
| Sapon. domest. pulv. | 10,0 |
| Furf. Amygdal. subt. pulv. | |
| Rhiz. Irid. flor. pulv. | aa 15,0 |
| Ol. Aur. flor. | 0,2 |
| MDS. Waschkpulver. | |

Weniger häufig verwendet man Benzoeelösungen als Deckmittel für Unebenheiten der Haut und für Mundkosmetika.

Der Peruvianische Balsam ist ebenso wie die Benzoe ein pathologisches Ausscheidungsprodukt eines Baumes aus der Familie der Schmetterlingsblütler, *Toluijera Pereirae* Baill., der in der zentralamerikanischen Republik San Salvador vorkommt. Die Rinde der Bäume wird geklopft, geschält und geschwelt, worauf der Balsam entsteht, der in Lappen aufgesaugt und aus der Rinde ausgekocht wird.

Der Balsam ist eine sirupöse, nicht klebrige Flüssigkeit von rot- bis schwarzbrauner Farbe, von angenehmem Geruch. Wesentlich ist der Gehalt an Cinnamin (über 60 %), das aus einem Gemenge von viel Benzoesäure-benzylester, wenig Zimtsäure-benzylester und Peruvial $C_{13}H_{22}O$, einem honigartig riechenden Alkohol besteht. Außerdem enthält der Balsam Harzester, und zwar Zimtsäure- und Benzoesäureester des Peruresinotannol $C_{18}H_{19}O_4 \cdot OH$, freie Zimtsäure und Vanillin. Der Balsam wirkt als mildes Reizmittel und wird sehr gern als Zusatz zu Haarwässern genommen. Der Perubalsam ist ziemlich teuer, weswegen die Neigung besteht, zu Surrogaten zu greifen. Als solche sind synthetisch dargestellte aromatische Ester z. B. Benzoesäure-benzylester oder Styrax in Gebrauch.

Styrax oder Balsamum Styracis (Storax) ist das pathologische Sekret (s. oben) von *Liquidambar orientalis*, einem Baum aus der Familie der Hamamelidaceen in Kleinasien. Das aus der Rinde und dem Neuholz durch Auskochen mit Wasser gewonnene Produkt wird durch Lösen in Alkohol, Filtrieren, Abdestillieren vom Alkohol und Wasser gereinigt. Die zähe, hellbraune, gelbe Flüssigkeit enthält fast ein Viertel des Gewichtes freie Zimtsäure und ebensoviel Zimtsäureester, darunter Zimtsäurezimtester (= Styracin), Zimtsäurephenylpropylester, Zimtsäureäthylester. Außerdem sind Harze vorhanden, α - und β -Storesin $C_{35}H_{55}(OH)_3$, Storesinol $C_{16}H_{25}O \cdot OH$ frei und als Zimtsäureester, Styrol, Vanillin

¹⁾ F. Reinitzer, Arch. d. Pharm. 252 (1914), 341.

²⁾ A. Zinke u. H. Lieb, Monatshefte für Chemie 39 (1918), 95; 39 (1918), 219.

³⁾ Eichhoff, Kosmetik für Ärzte, Wien 1902, 59.

und ein wenig ätherisches Öl¹⁾. Abgesehen von seinem weniger angenehmen Geruch und seiner Zähigkeit besitzt Storax bei gleicher Wirkung keine Nachteile.

Von *Toluijera balsamum* L., die vielleicht nur eine physiologische Varietät der *Tuluifera Pereirae* darstellt, stammt der Tolubalsam. Er entsteht nach Einschnitten in die Rinde des im nordwestlichen Südamerika vorkommenden Baumes. Im Gegensatz zum Peruvianischen Balsam erstarrt er an der Luft. Er besitzt eine ganz ähnliche Zusammensetzung, nur sind die Harzbestandteile, der Zimtsäure- und Benzoessäureester des Toluesinotannols $C_{16}H_{14}O_3(OCH_3)OH$ in viel größeren Mengen (80%) vorhanden. Tolubalsam wird kosmetisch wie Benzoe angewendet.

Balsamum Terebinthinae, Terpentin, wird kosmetisch kaum verwendet, sondern kommt hier nur als Rohdroge für die Gewinnung des als kosmetisches Reizmittel angewandten ätherischen Öles in Betracht. Man bezeichnet mit Terpentin das durch Verwundung gewonnene (s. oben) Sekret verschiedener Föhren und anderer Nadelbäume. Die wichtigsten Produktionsländer sind Nordamerika, Frankreich, Rußland und die Länder der ehemaligen österr.-ungar. Monarchie. Die Zusammensetzung eines österr. Terpentins wurde S. 45 gebracht. Der wertvollste Bestandteil ist das Terpentinöl. Nach dem Abdunsten des Öles bleibt Harz zurück (Colophonium).

Als Zusatz zu Mundwässern dient ein alkoholisches Extrakt der Myrrhe und auch des Weihrauches. Die Myrrhe ist der eingetrocknete, beim Anschneiden der Rinde von *Commiphora abyssinica* Engler und vielleicht anderer C.-Arten ausfließende Milchsaft, der im nordwestlichen Afrika und Arabien gewonnen wird. Der Handel unterscheidet zwei Hauptsorten, die Heerabol- und Bisabol-Myrrhe. Eine gute Myrrhe besteht aus größeren oder kleineren höckerigen Körnern von rot- oder gelbbrauner Farbe und charakteristischem Geruch. Ebenso wie der Weihrauch gehört die Myrrhe den Gummiharzen an. Sie enthält über die Hälfte Gummi, über ein Drittel Harz, 7—8% ätherisches Öl.

Der Weihrauch (*Olibanum*) stammt ebenso wie die Myrrhe von Bäumen aus der Familie der Burseraceen im nordöstlichen Afrika und Arabien. Verschiedene *Boswellia*-Arten, besonders *B. Carterii* und *B. Bhau-Dajiana* Birdwood, liefern beim Anschneiden der Rinde einen weißen Milchsaft, der zu kugeligen, tränenförmigen, gelben oder gelbrötlichen, an der Oberfläche bestäubten Körnern erstarrt. Die Zusammensetzung des Gummiharzes ist oben angegeben worden.

Anschließend an die Harze seien dem Kautschuk einige Worte gewidmet, der zur Herstellung vieler in der Kosmetik angewandter Gebrauchsgegenstände dient. Kautschuk findet sich in zahlreichen Pflanzen²⁾, in der Regel in eigenen Räumen und Gängen, den Milchsaftröhren, in wäßriger Emulsion zusammen mit anderen Substanzen vor. Der Kautschuk des Welthandels stammt entweder von wildgewachsenen (Wild-K.) oder kultivierten Pflanzen (Plantagen-K.). Als Produktionsländer sind Amerika, Afrika und Asien anzuführen. Der Handel kennt zahlreiche ganz verschieden bewertete Sorten. Als bester gilt der Parakautschuk. Sehr gut ist auch kultivierter Heveakautschuk. Von den vielen Kautschuk liefernden Pflanzen, die alle nur in den warmen Klimaten als Kautschuklieferanten gedeihen, seien nur die allerwichtigsten genannt: *Hevea brasiliensis* Müll. Arg. (= *Siphonia brasiliensis* Kunth.) und *H. guyanensis* Aubl. (= *Siphonia elastica* Pers.), *Manihot glaziovii* Müll.-Arg., Bäume aus der Familie der Euphorbiaceen, liefern die ersteren den Parakautschuk, letztere den Cearakautschuk, die Moraceen *Castilloa elastica*

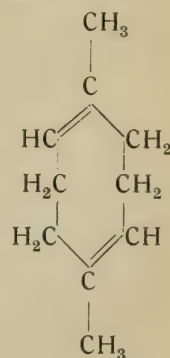
¹⁾ Ob die von Henze in *Styrax* neuerdings gefundene Abietin- und Pimarsäure nicht vielleicht auf eine Verfälschung mit Terpentin zurückzuführen ist, bleibt zu untersuchen (M. Henze, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 49 (1918), 1622).

²⁾ Vgl. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, III. Aufl., S. 435.

Cerv., den Guajaquil- und Cartagena-K., *Ficus elastica* Roxb. asiatische Kautschuksorten, die Apocynaceen *Funtumia elastica* Stapf. (= *Kickxia elastica* Preuß). Kickxiakautschuk, *Parameria glandulifera* Benth. einen asiatischen Kautschuk, die Komposite *Parthenium argentatum* A. Gr. den Guayulekautschuk. Die Gewinnungsweise in den verschiedenen Ländern ist eine verschiedene. Immer handelt es sich aber darum, aus den eröffneten kautschukhaltigen Räumen oder Zellen der Pflanzen den Kautschuk zu isolieren. In jenen Fällen, in denen ein Milchsafte durch Anschneiden von Milchsaftegefäßen erhalten wird, „koaguliert“ man zunächst die Emulsion einfach durch Anwendung erhöhter Temperatur, mechanisch durch Verdünnung mit Wasser oder durch irgendwelche Zusätze. Die ausgeschiedene abgerahmte Masse wird gereinigt und getrocknet. Der gereinigte Handelskautschuk ist eine innerhalb enger Grenzen elastische Masse, welche als Hauptbestandteil einen hochmolekularen Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_x$ enthält. Außerdem sind Derivate des Kohlenwasserstoffes, Harz und Eiweißstoffe vorhanden. Die Bestandteile schwanken bei verschiedenen Handelssorten sehr, wie die nachfolgende, dem Wiesnerschen Handbuch der Rohstoffe¹⁾ entnommene Tabelle zeigt:

| Kautschuk-Sorten | Feuchtigkeit | Harz | Reinkautschuk | Rest |
|-------------------------------|--------------|-------|---------------|-------|
| | % | % | % | % |
| Para, hard cure. | 14,30 | 2,73 | 71,09 | 11,71 |
| Ceylon Para | 0,53 | 3,93 | 90,38 | 5,03 |
| Gold Coast, hart | 8,74 | 19,72 | 69,22 | 2,37 |
| Gold Coast soft lump | 10,90 | 17,71 | 67,40 | 4,24 |
| Para, Gold Coast | 0,27 | 2,31 | 93,92 | 3,30 |
| Gold Coast niggers | 8,86 | 4,12 | 92,54 | 4,73 |
| Ficus Vogelii, Gold Coast . . | 0,30 | 35,37 | 63,79 | 0,90 |
| Rangoon | 0,58 | 6,81 | 84,63 | 8,16 |
| Lagos root | 3,00 | 3,34 | 73,35 | 23,51 |
| Kono root | 2,30 | 7,02 | 83,00 | 7,74 |
| Sierra Leone niggers | 5,30 | 5,54 | 80,46 | 9,05 |
| Pernambuco scarp | 4,80 | 4,35 | 58,76 | 32,31 |

Der Kautschukkohlenwasserstoff wird als Polymerisationsprodukt des Dimethylcyclooctadiens aufgefaßt. Letzteres kann man sich aus der Kondensation zweier Moleküle Isopren (= Methylbutadien) herleiten, das übrigens synthetischen Kautschuk liefert. Um den Kautschuk elastisch, zäh und widerstandsfähig gegen Einflüsse der Atmosphären und Chemikalien zu machen, vulkanisiert man ihn; d. h. man behandelt ihn mit Schwefel abgebenden Verbindungen, Schwefelchlorür Cl_2S_2 oder erhitzt ihn mit Schwefel. Chemisch stehen dem Kautschuk Gutta-percha und Balata sehr nahe, die gleichfalls aus dem Milchsafte verschiedener Bäume gewonnen werden.



¹⁾ Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 3. Aufl., 1. Bd., S. 503 (der Abschnitt bearbeitet von M. Hönig).

Kapitel 4.

Kosmetische Chemie der tierischen Drogen.

Von Professor Dr. med. et Mr. Ph. Wasicky-Wien.

Der Zusammenhang zwischen Kosmetik und Medizin, der seit Menschen-
gedenken immer ein sehr inniger war, spiegelt sich treffend in der Wahl der ange-
wandten Mittel auf beiden Gebieten wieder. Es ist eine Erfahrungstatsache, daß
in der Medizin und parallel damit in der Kosmetik ähnlich wie in anderen Wissens-
gebieten Anschauungen, die den jeweiligen Zeitperioden ihr Gepräge verleihen, in
bunter Wechselfolge einander ablösen. Dabei ist eine objektive Kritik in den
wenigsten Fällen in der Lage, der gerade herrschenden Meinung die Berechtigung
ihrer dominierenden Stellung zuzuerkennen. Diesem Umstand ist es auch zuzu-
schreiben, daß schon längst Vergessenes, nur mehr der Geschichte Angehörendes
wieder zur Geltung kommen kann und im neuen Gewande als große Errungenschaft
gefeiert wird.

Ein treffendes Beispiel hierfür bieten die tierischen Drogen. Während früher
einmal in der Medizin und Kosmetik animalische Mittel in hohem Ansehen standen¹⁾,
gingen sie allmählich in der allgemeinen Wertschätzung zurück. Sie mußten ihre
Stelle anderen Mitteln einräumen und fristeten lange bis auf einige wenige nur mehr
ein Schattendasein. Die jüngste Phase der Therapie ist wiederum durch ein
mächtiges Emporblühen der Anwendung animalischer Präparate gekennzeichnet,
wobei die Eigenart der modernsten Richtung sich kurz in den Begriffen Serum-,
Vakzine-, Antikörper- und Organotherapie festhalten läßt. Es ist auch gar nicht
einzusehen, warum man auf die in den tierischen Drogen und Präparaten ent-
haltenen Substanzen, falls sie wirksam sind, verzichten sollte. Der Umstand, daß
sie unbekannt sind und daß der Mechanismus ihrer Wirksamkeit erst geklärt
werden muß, kann doch keineswegs dazu führen, diese wertvollen Mittel abzu-
lehnen, sondern muß im Gegenteil ein Ansporn sein, ihre chemische und physio-
logische Durchforschung energisch zu betreiben. So können wir denn die zu kosme-
tischen Zwecken angewandten tierischen Mittel in zwei Gruppen teilen: Erstens
in jene, welche in Übereinstimmung mit den gegenwärtig die medizinische Beur-
teilung der tierischen Heilmittel beherrschenden Ansichten stehen, zweitens in jene,

²⁾ Vgl. den Abschnitt: Geschichte der Kosmetik; ferner: Paschkis, Kosmetik für
Ärzte, Wien, Hölder, III. Aufl. — H. Schelenz, Geschichte der Pharmazie, J. Springer,
Berlin 1904. — Hovorka u. Kronfeld, Vergleichende Volksmedizin, Stuttgart, Strecker
& Schröder, 1908.

welche sich zum größten Teil als Überreste früherer Zeiten und einer ausgebreiteteren Nutzenanwendung erhalten haben.

Die tierischen Kosmetika der ersten Gruppe gehören ausschließlich den sogenannten organotherapeutischen Präparaten an. Nach der im vorhergehenden Kapitel gegebenen Definition der pflanzlichen und tierischen Drogen sind Organpräparate ausgesprochen tierische Drogen. Es sind einfach getrocknete tierische Organe oder aus den Organen nach verschiedenen Methoden hergestellte Extrakte. Einige zeigen eine starke physiologische Wirkung, z. B. die Extrakte der Nebennieren, des Gehirnanhangs. Bei anderen ist die Wirkung eine sehr problematische. Nur bei einem einzigen Organ ist die wirksame Substanz bekannt und wird auch synthetisch dargestellt, nämlich das Adrenalin aus der Nebenniere. Ferner ließen sich aus der Schilddrüse ziemlich weitgehend gereinigte wirksame Fraktionen darstellen (Jodothyren, Thyreoglobulin), ohne daß man in diesem Falle mit Bestimmtheit von chemischen Individuen sprechen könnte. Alle anderen Organpräparate stellen, soweit es sich um die wirksamen Stoffe handelt, chemisch ein noch unerforschtes Gebiet dar. Aus der Lehre von der inneren Sekretion¹⁾ ist bekannt, daß die Entwicklung und der Zustand der Haut, des Unterhautgewebes, des Fettgewebes, der Behaarung in inniger Wechselwirkung stehen mit der Funktion einiger Körperdrüsen, wie der Geschlechtsdrüsen, der Schilddrüsen, des Briesels, des Gehirnanhangs. Freilich müssen wir eingestehen, daß wir auf diesem Gebiete eigentlich nur einer Anzahl von Tatsachen gegenüberstehen, die vorläufig noch zusammenhanglos scheinen und nur notdürftig durch Hypothesen vereinigt werden. In größerem Umfange wurde eigentlich nur ein einziges Organ zu ausgesprochen kosmetischen Zwecken verwendet, nämlich die Schilddrüse zu Entfettungskuren. Da aber auch hier die Indikation noch keine feststehende und die Anwendungsweise eine schwierige ist, so soll auf den kosmetischen Gebrauch von Schilddrüsen und anderen Organpräparaten nicht weiter eingegangen werden. Es soll nur nochmals betont werden, daß dem Physiologen und Chemiker in dem Studium der Beziehungen bestimmter Körperorgane bzw. ihrer Verbindungen zur Kosmetik ein sehr aussichtsreiches und anregendes Betätigungsfeld offen steht. Diesem Studium müßte um so größere Sorgfalt zuteil werden, als wir damit die Bedingungen der Schönheit des menschlichen Körpers bis in Einzelheiten beherrschen lernen und etwaigen kosmetischen Fehlern mit Mitteln entgegentreten würden, deren sich der Organismus selbst bedient.

Die kosmetischen Mittel der zweiten Gruppe beschränken sich auf tierische Fette und ihnen nahestehende Produkte, auf Riechstoffe, auf Ichthyol und ähnliche Präparate, auf Reizmittel der Haut, auf Albuminoiddrogen und auf die Cochenille.

Die tierischen Fette sind im Abschnitt „Fette und Öle in der Kosmetik“ abgehandelt, so daß es sich erübrigt, hier darauf einzugehen. Den eigentlichen Fetten, also Glyzeriden von Fettsäuren, reihen sich die Wachse und Lanolin sowohl chemisch wie physikalisch, dementsprechend auch in ihrer Anwendung an. Von tierischen Wachsen haben nur das Bienenwachs und der Walrat eine größere Bedeutung. Das Bienenwachs ist ein Ausscheidungsprodukt der Arbeitsbienen *Apis mellifica*. Es ist ein Gemenge von Estern, freien Fettsäuren, Wachsalkoholen, Kohlenwasserstoffen und geringen Mengen anderer Substanzen, wie Farb- und Riechstoffen. Den Hauptbestandteil bildet der Palmitinsäuremyricylester $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$. Nachgewiesen sind ferner Cerotinsäurecerylester $C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53}$, freie Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$, Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$, Myricyl (Melissyl-)alkohol $C_{30}H_{62}O$,

¹⁾ Vgl. Biedl, Innere Sekretion, Berlin u. Wien, Urban & Schwarzenberg, 2. Aufl., 1913.

Moschus¹⁾ ist ein Drüsensekret des männlichen Moschusrehrs, *Moschus moschiferus* L., das in den Gebirgen Zentralasiens lebt. Das Tier wird erlegt und das in eine beutelförmige Hauttasche in der Nähe des Vorhautsackes ausgeschiedene Sekret samt seinen Hüllen abgetrennt. In den Handel gelangen mehrere Sorten, Tonkin, chinesischer oder tibetanischer, Sawko (über China exportiert) und kabardinischer (russischer, sibirischer) Moschus. Die beste Ware ist die Tonkinsorte. Die Droge besteht aus bis 30 g schweren Beuteln, die auf der einen Seite glatt sind, auf der anderen einen um den Drüsenausführungsgang wirbelartig angeordneten Haarbesatz tragen. Das Sekret im Gewichte bis zu 20 g ist gewöhnlich eine krümelige braunrote Masse, die einen eigentümlichen, durchdringenden, besonders beim Befeuchten noch in den größten Verdünnungen wahrnehmbaren Geruch besitzt. Das Moschussekret enthält außer Fett, Cholesterin, Harz, Eiweiß, organischen Säuren, Salzen (Ammonsalzen) den Riechstoff Muskon in einer Menge bis zu 2%. Muskon ist ein Keton²⁾ von der Formel $C_{15}H_{28}O$ oder $C_{16}H_{30}O$, ein dickes Öl von einem höchst intensiven Geruch, der noch in den allerstärksten Verdünnungen deutlich ist. Der gern benützte und sehr teure Moschus ist Verfälschungen und Substitutionen durch Surrogate ausgesetzt. Als Substitutionen kommen andere nach Moschus riechende tierische und pflanzliche Drogen in Betracht, z. B. die Moschusdrüsen der Bismarckratte, der sogenannte nordamerikanische Moschus, und die schon im vorigen Abschnitt angeführten Abelmuschuskörner. Außerdem gibt es einen künstlichen Moschus, der einen ähnlichen, aber noch intensiveren Geruch verbreitet. Unter dieser Bezeichnung gehen mehrere Fabrikate von verschiedener Zusammensetzung, von denen Gildemeister anführt: Trinitro-tertiär-butyltoluol $C_6H_5 \cdot CH_2C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$, Trinitro-tertiär-butylxylol, Trinitro-tertiär-butyläthylbenzol, Dinitro-tertiär-butyljodxylol, Dinitro-tertiär-butylxylolcyanid, Dinitro-tertiär-butylxylaldehyd, Dinitro-aceto-tertiär-butyltoluol, Dinitro-aceto-tertiär-butylxylol, Dinitrobutyryl-tertiär-butylxylol, Dinitrovaleryl-tertiär-butylxylol. Der starke Moschusgeruch ist an die tertiäre Butylgruppe gebunden. Am stärksten riechend sind die Verbindungen mit 3 Nitrogruppen, wobei eine durch die Cyan- (Cyanidmoschus), Aldehydgruppe (Aldehydmoschus), Halogen (Halogenmoschus) oder einen Säurerest (Ketonmoschus) vertreten sein kann.

Zibeth ist gleichfalls ein tierisches Sekret, das aus Drüsen entleert wird, die mit den äußeren Geschlechtsteilen in Verbindung stehen. Die Zibethkatzen, asiatische und afrikanische *Viverra*-Arten, marderähnliche Tiere, besitzen zwischen After und Geschlechtsteilen Drüsen mit einem eigenartig riechenden Sekret. Im Handel unterscheidet man asiatischen und afrikanischen Zibeth, der von gezähmten Tieren gewonnen wird. Der geschätztere asiatische stammt von *Viverra zibetha* L. und *Viverra malaccensis* Gmel., der afrikanische von *Viverra civetta* Schreb. Der erste gelangt in Blechbüchsen, der zweite in Büffelhörnern in Verkehr. Der Zibeth ist eine weiße, mit dem Alter braun werdende, salbenartige Masse, die außer Fett, harzartigen Substanzen, Salzen und Säuren einen entfernt an Moschus erinnernden flüchtigen Geruchsstoff enthält. E. Sack³⁾ hat aus Zibeth mittels Semicarbacid ein Keton $C_{17}H_{30}O$ isoliert, das mit Muskon nicht identisch ist. Es ist der Träger des Moschusaroma und erhielt von seinem Darsteller den Namen Zibethon.

Bibergeil, *Castoreum*, ist die getrocknete, unter der Haut liegende Drüse, die beim Biber in den Vorhautsack oder in die Scheide mündet. Die nur selten benutzte Droge stammt fast nur vom nordamerikanischen Biber, *Castor americanus* Cuvier. Sie besteht aus dem in seine beutelartigen Hüllen eingeschlossenen Sekret.

¹⁾ Vgl. Tschirch, Handbuch d. Pharm., II. Bd., II. Abt., 1156.

²⁾ E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, II. Aufl., I. Bd., 554.

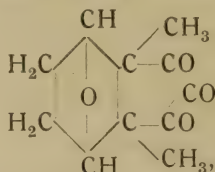
³⁾ E. Sack, Chem. Ztg. 1915, 538.

Dieses ist eine harzartige, spröde Masse von gelbbrauner oder rötlichbrauner Farbe und einem eigenartigen, unangenehmen Geruch, dessen Träger unbekannt ist.

Ambra ist eine graue oder hellbraune, bisweilen dunkelgestreifte sehr zähe Masse von eigenartigem, sehr angenehmem Geruch. Sie wird im Meer schwimmend oder an asiatischen, afrikanischen und amerikanischen Küsten angeschwemmt angetroffen, manchmal in sehr großen Stücken (bis 90 kg). Da sie auch im Darm des Pottwales vorgefunden wurde, wird der Meinung Ausdruck gegeben, daß es sich um Darm- oder Gallensteine oder sogar nur um eingedickte Exkremente dieser Tiere handelt. Tatsächlich sind in Ambra immer Reste der tierischen Nahrung des Pottwales enthalten. Der Geruch soll von der zur Nahrung dienenden *Moschites (Eledone) moschata*, einem nach Moschus riechenden Cephalopoden herrühren. In der Ambra ist reichlich Cholesterin enthalten, der Riechstoff ganz unbekannt.

Ichthyol ist ein Teer, der in seinen Wirkungen sich den auf S. 39 behandelten Teerpräparaten anschließt und kosmetisch die gleiche Anwendung findet. Es gibt zahlreiche bituminöse Formationen mit Resten früherer Tier- oder Pflanzenwelt. Sie liefern bei der trockenen Destillation an Kohlenwasserstoffen reiche Teere, die sog. Schieferöle. So erhält man aus einem bituminösen, fossile Fischreste enthaltenden Gestein bei Seefeld in Tirol durch trockene Destillation das Ichthyöl, das mit konz. Schwefelsäure behandelt wird, wobei zum Teil Sulfosäuren entstehen, die neutralisiert werden. Das mit Ammoniak neutralisierte Produkt ist das Ichthyol (Ammonium sulfoichthyolicum) des Handels. Eine Wirkung scheint außer den Teerbestandteilen¹⁾ dem im Ichthyöl in einer Menge von 10% vorhandenen Schwefel zuzukommen. An Stelle des Ichthyols werden zahlreiche Präparate fabrikatorisch aus bituminösen Gesteinen in ähnlicher Weise oder durch Kochen von Braunkohlenteer mit Schwefel und Sulfonieren dargestellt. Sie alle besitzen im Wesen die gleiche Wirkung und können einander ersetzen.

Ein Reizmittel, das unmittelbar durch seine Einwirkung auf die betroffenen Blutgefäße entzündungserregend wirkt, sind die Canthariden. In ihrer kosmetischen Anwendung reiht sich die Droge den (S. 16 im vorigen Abschnitte) besprochenen Mitteln an. Am häufigsten dienen alkoholische Extrakte der Canthariden (Tinct. cantharidum) als Reizmittel für den Haarboden in der Form eines Zusatzes zu Haarwässern. Die Cantharide, spanische Fliege, *Lytta vesicatoria* Fabr. ist ein in Mittel- und Südeuropa lebender Käfer, der eine smaragd- oder goldgrüne metallische Farbe besitzt. Der wirksame Bestandteil der einen eigenartigen Geruch aufweisenden getrockneten Tiere ist das Cantharidin. Dieses ungemein heftige Reizgift, das in reinem Zustande schon in den geringsten Dosen auf der Haut Blasen zieht, wurde von Gadamer²⁾ und seinen Schülern erforscht. Es besitzt die Formel



ist also ein Anhydrid einer zweibasischen Säure. Cantharidin selbst ist übrigens auch in mehreren anderen Käfern enthalten, so in anderen *Lytta*-Arten, *Mylabris*-Arten, *Meloe*-Arten.

Für kosmetische Salben, Pasten, Crèmes wird in derselben Weise wie Pflanzengummi und Schleime die Gelatine und der Fischleim verwendet. In ihren physi-

¹⁾ H. Scheibler, Über die Bestandteile der schwefelreichen bituminösen Teeröle (Ichthyölöle) I. Ber. d. D. chem. Ges. 48 (1915), S. 1815 und II 49 (1916), S. 2595.

²⁾ Arch. d. Pharm. 255 (1917), 315; hier die frühere Literatur.

kalischen Eigenschaften gleichen sie den beiden genannten Pflanzensubstanzen völlig (s. Schleimdrogen S. 30). Die Gelatine ist eingetrockneter Knochenleim. Für kosmetische Zwecke ist nur der bestgereinigte, gewöhnlich aus Kalbsfüßen durch Kochen gewonnene Leim verwendbar, welcher in den Handel in farblosen dünnen Platten gelangt (*Gelatina alba*). Chemisch ist der Knochenleim ein Albuminoid, das bei der Hydrolyse folgende Aminosäuren liefert:¹⁾ Glykokoll 16,5%, Arginin 9,3%, Prolin 5,2%, Oxyprolin 3%, Lysin 2,75%, Leucin 2,1%, Valin 1%, Glutaminsäure 0,88%, Alanin 0,8%, Asparaginsäure 0,56%, Serin 0,4%, Phenylalanin 0,4%, Histidin 0,4%, aber kein Tyrosin und Tryptophan. Die wäßrige, kolloidale, klebrige Lösung erstarrt bei genügender Konzentration in der Kälte zu einer Gallerte, doch geht diese Eigenschaft bei längerem Kochen verloren.

Der Fischleim, Hausenblase, *Ichthyocolla* ist die getrocknete innere Haut der Schwimmblase des Hausens, *Accipenser huso* L. und anderer *Accipenser*-Arten. Diese verschiedenen Störe leben im Schwarzen Meer, im Kaspisee, im Baikalsee, im nördlichen Eismeer. Wenn sie vom Meer oder den Seen aus in die Flüsse eindringen, um zu laichen, werden sie gejagt. Die Hausenblase gelangt in Blättern und anderen Formen in den Handel. Die weiße oder gelbliche, hornartig faserige Droge quillt im kalten Wasser, löst sich in der Wärme und erstarrt wie die Gelatine zu einem Gel. Eine reine Hausenblase enthält mehr als drei Viertel Kollagen, das beim Kochen in Glutin (Leim) übergeht. Auch von zahlreichen anderen Fischen gewinnt man die Schwimmblasen und stellt Drogen dar, die in ihren Eigenschaften der Hausenblase mehr oder minder gleichen.

Nach dem chemischen Bau seiner wichtigsten Substanz reiht sich der Badeschwamm den beiden behandelten Albuminoiden an. Er dient wie der Luffaschwamm zur mechanischen Körperreinigung. Der Schwamm ist das aus elastischen Maschen bestehende Gerüst verschiedener Spongien, und zwar der *Euspongia officinalis* var. *molissima* Schulze, *E. off.* var. *adriatica* Schulze, *E. off.* var. *lamella* Schulze, *E. zimocca*, *E. communis*, *E. nitens*, *E. quarnerensis* und von *Hippospongia equina elastica* Leudendorf. Die Spongien leben am Meeresgrund, bis in größeren Tiefen festgewachsen. Sie werden in der Regel von Tauchern hervorgeholt, ausgepreßt, gereinigt und getrocknet. Die Badeschwämme stammen zum größten Teil aus dem Mittelmeer; die syrischen, von den ersten drei Arten gesammelt, sind wegen ihrer Weichheit, Elastizität und Festigkeit die geschätztesten. Der Hauptbestandteil des Schwammes ist das Spongin, das dem Kollagen nahesteht, aber beim Kochen mit Wasser sich nicht in Leim verwandelt.

Als Farbstoff²⁾ für Puder und Schminken verwendet man sehr häufig Carmin. Dieser Farbstoff wird aus den getrockneten Weibchen der Nopalschildlaus *Coccus cacti* L. dargestellt. Die Schildlaus lebt auf Cacteen und wird für die Gewinnung der Droge (Cochenille, Coccionella) in Mexiko und in anderen Ländern gezüchtet. Die Droge enthält einen glykosidischen Farbstoff bis zu 10%, der bei der Spaltung die Carminsäure liefert, die nach Liebermann ein Methyl-dioxy- α -naphthochinonhydrat ist. Die Carminsäure ist in Wasser und Alkohol löslich. Das Carmin des Handels ist die Alaunverbindung der Carminsäure. Um es zu gewinnen, kocht man die Cochenille unter Zusatz von Alaun und scheidet den roten Farbstoff vermittels Eiweiß oder Hausenblase ab. Da nur der auf letzterem Wege dargestellte Farbstoff sich gut verreiben läßt, ist er allein für Schminken verwendbar.

Literatur.

Außer auf die im Text angeführte Literatur sei auf die am Schlusse des Abschnittes „Die pflanzlichen Drogen in der Kosmetik“ gebrachte Literaturübersicht verwiesen.

¹⁾ Nach Hammarsten, *Physiol. Chemie*, 7. Aufl., Wiesbaden, S. 122.

²⁾ Siehe Kapitel „Farbstoffe“.

Kapitel 5.

Kosmetische Chemie der mineralischen Drogen.

Von Dr. R. Hauschka-Wien.

Von der stattlichen Reihe der in der Kosmetik Verwendung findenden mineralischen Drogen interessieren den Chemiker zunächst diejenigen, welche auf die Haut und ihre Gebilde, Haare und Nägel, chemisch einwirken, d. h. die Baustoffe derselben, die Proteine und Lipoide, chemisch oder physikalisch-chemisch verändern. Das Resultat dieser chemischen Reaktionen ermöglicht den therapeutischen oder kosmetischen Effekt, der auf der normalen oder abnormalen Haut erzielt werden soll.

Die Dinge liegen nun nicht so einfach, daß die an sich schon sehr komplizierten chemischen Wechselbeziehungen zwischen den mannigfaltigen Hautproteinen und den verschiedenen zur Anwendung gelangenden Agenzien wie im Reagenzglas zur Entfaltung gelangen könnten. Wir müssen vor allem berücksichtigen, daß wir es, sobald die Hornschicht der Epidermis vom angewendeten Agens durchdrungen ist, mit lebendem Protoplasmaeiweiß zu tun haben, dessen Reaktionsfähigkeit die weitesten Möglichkeiten eröffnet. Es ist ferner in Erwägung zu ziehen, daß die chemischen Reaktionen durch die kolloidalen Zustände im Hautgewebe bedingt, d. h. gehemmt oder begünstigt werden. Endlich muß ein nicht unbedeutender Einfluß auf den Verlauf der beabsichtigten chemischen Reaktion den Hautsekreten zugeschrieben werden; diese enthalten zum Teile aktive chemische Substanzen, die im Chemismus der physiologischen Wirkung des angewandten Agens eine gewisse Rolle spielen. Da die Hautsekrete der normalen und der abnormalen Haut, ja sogar jene verschiedener Individuen verschiedene chemische Zusammensetzung haben, ist die Mannigfaltigkeit der Resultate einerseits und die Schwierigkeit der wissenschaftlichen Erfassung der chemischen Vorgänge andererseits, einzusehen. Es ist daher auch nicht immer glatt und einfach zu entscheiden, ob eine Droge chemisch aktiv oder inaktiv ist, da z. B. der einfache Lösungsvorgang eines an sich inaktiven Puders (z. B. CaCO_3) im Schweiß ersteren aktiviert.

Als chemisch inaktiv sind jene Drogen zu bezeichnen, die auf die Haut als „Puder“ gebracht, jene vor den Einflüssen der Witterung schützen oder infolge ihrer Porosität auf die Haut ergossene Flüssigkeiten (Schweiß) aufsaugen; ferner solche, die als Deck- und Färbemittel verwendet werden und schließlich Poliermittel.

Es sollen in diesem Kapitel auch Produkte besprochen werden, die im eigentlichen Sinne des Wortes keine mineralischen Drogen sind, die sich aber direkt von

Mineralien bzw. mineralischen Drogen ableiten und daher infolge dieses genetischen Zusammenhanges hierher gehören.

I. Chemisch aktive mineralische Drogen.

1. Wasser: Das Wasser (H_2O , größtes spez. Gew. $s_4 = 1$) besitzt ein großes Lösungsvermögen für gasförmige, flüssige und feste Stoffe. Es löst z. B. bei 0° 0,875 Gewichtsteile Ammoniakgas, ist mit den niedrigen Fettsäuren, Alkohol, Glycerin usw., in jedem Verhältnis mischbar, löst 0,320 Teile Kochsalz, 0,634 Teile Chlorcalcium usw. Das Lösungsvermögen steigt im allgemeinen mit der Temperatur, je nachdem der Lösungsvorgang unter Energieaufwand (Lösungsenergie) oder Energieabgabe erfolgt. Dieses Lösungsvermögen bringt es mit sich, daß die natürlichen Wässer niemals chemisch reine, die Verbindung H_2O darstellende Flüssigkeiten sind, sondern Lösungen verschiedener Salze und Gase.

Meteorwasser (Regenwasser) ist das reinste natürliche Wasser. Es enthält Spuren gelösten Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlendioxydes, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak und Staubteilchen. Die Menge der gelösten Stoffe beträgt 0,0011—0,0050 ‰; sie schwankt hauptsächlich mit Ort und Jahreszeit. Über Städten enthält das Regenwasser infolge der Feuerungen schweflige Säure, im Sommer enthält es infolge der Häufigkeit elektrischer Entladungen, wobei eine Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff der Luft zu Stickoxyden erfolgt, mehr Salpetersäure und salpetrige Säure.

Das in den Boden eindringende Meteorwasser sammelt sich über undurchlässigen Bodenschichten als Grundwasser, welches als Quell- oder Brunnenwasser zutage tritt. Je nach den durchdrungenen Mineralschichten enthält es mehr oder weniger gelöste Stoffe, wie NaCl , KCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 und hauptsächlich Bikarbonate des Kalks und der Magnesia. Im allgemeinen sind Wässer aus Granitformationen arm an gelösten Salzen (Abdampfrückstand 0,0024 ‰ nach Reichardt), solche aus Kalkformationen (Dolomit, Muschelkalk) reich an Salzen (Abdampfrückstand 0,0325—0,0418 ‰).

Abnormal salzreiche Wässer liefern die Mineralquellen. Je nach den in ihnen vorherrschenden Bestandteilen unterscheiden wir unter anderen: Alkalische Säuerlinge, vorwiegend NaHCO_3 und freie CO_2 (ca. 400 ccm pro Liter) enthaltend, Bitterwässer (MgSO_4), Glaubersalzwässer, Eisenwässer, Kochsalzwässer und Schwefelwässer. Letztere enthalten den Schwefel als Schwefelalkalien, $\text{Ca}(\text{SH})_2$ und in kolloidaler Form¹⁾.

Flußwasser enthält nicht etwa die Summe der ihm durch die Quellen zugeführten Salze, sondern infolge eines Vorganges, den man als „Selbstreinigung der Flüsse“ bezeichnet, weitaus geringere Mengen. Durch die natürlichen Silikate des Flußbettes findet eine Fällung der Magnesiumsalze statt²⁾, durch Oxydation und Hydrolyse eine solche etwa vorhandener Eisensalze, usw.

Es ist üblich, den Gehalt der Wässer an alkalischen Erden in Härtegraden auszudrücken. In Deutschland bezeichnet man als 1° Härte = 1 Teil CaO oder die äquivalente Menge MgO (1,4 Teile) in 100 000 Teilen Wasser; ein französischer Härtegrad = 1 Teil CaCO_3 in 100 000 Teilen Wasser. Je nach der größeren oder geringeren Anzahl von Härtegraden charakterisiert man die Wässer als harte oder weiche.

Die harten Wässer können durch Ausfällung eines Teiles ihrer Salze enthärtet werden. Bestehen diese Salze, wie es zumeist der Fall ist, vorwiegend aus Calcium-

¹⁾ Spindler, Schweiz. Apoth.-Ztg. 53, 217.

²⁾ Erdmann, C. 1902 I, 1347; vgl. Pfeiffer, Z. f. ang. Chem. 15, 845.

bikarbonat, so genügt einfaches Abkochen, um das Calcium als Karbonat zur Ausfällung zu bringen (vorübergehende Härte):



Enthält das Wasser Gips (CaSO_4), so bringt ein Zusatz von Soda oder Seife das Calcium zur Fällung (bleibende Härte), und zwar im ersten Falle als Karbonat, im zweiten Falle als unlösliche Kalkseife (fettsaures Calcium).

Die verlässlichste Enthärtung ist die Destillation.

Die Wärmekapazität des Wassers ist eine sehr große. Um 1 kg Wasser von 0° auf 10° C zu erwärmen, ist 1 Wärmeeinheit erforderlich, während z. B. Quecksilber hierzu nur 0,033 Wärmeeinheiten bedarf. (Beim Abkühlen gibt es diese großen Wärmemengen wieder ab.) Diese Eigenschaft macht das Wasser zur Wärmeübertragung geeignet.

Die Wirkungsweise des Wassers auf die Haut ist eine chemische und eine physikalische:

Es löst zunächst die auf der Haut ausgeschiedenen Stoffe, vor allem Salze, einen Teil der Fettsäuren und Eiweißkörper aus dem Schweiß. Bei genügend lange andauerndem Kontakt des Wassers mit der Haut wirkt es auf das Keratin (Hornsubstanz) und die übrigen Proteine der Haut quellend, insbesondere dann, wenn es warm appliziert wird. Das Lösungsvermögen des Wassers für manche Eiweißstoffe, wie Albumine, Histone und in gewissem Sinne auch für Globuline ist sehr erheblich. Die innige Beziehung zwischen Wasser und Eiweißkörpern tritt bei den wasserunlöslichen als Quellung in Erscheinung, eine Volumsvergrößerung durch Hydratation. Sowohl das Keratin der obersten Epithelschicht als auch die Albuminoide (Elastin) der tieferen Schichten sind dieser Veränderung zugänglich. Durch die vermehrte Quellung erfolgt eine Verengung der Gefäße und damit eine Verminderung der Hautsekretion (Paschkis).

Bei andauernder und ausgiebiger Anwendung des Wassers wird die Haut jedoch zu sehr erweicht und nach dem Trocknen spröde und rauh, zumal bei Frottierung auch der Hauttalg mechanisch entfernt wird. Die nachteiligen Folgen werden besonders bei Anwendung harten Wassers sichtbar. Die gelösten Salze üben auf die erweichte Haut eine Reizwirkung aus, die zu Entzündungen und Ekzemen führen kann¹⁾.

Die Wirkung der Mineralwässer auf die Haut richtet sich nach der Art jener, d. h. nach den in ihnen gelösten Stoffen. Während alkalische Säuerlinge zufolge ihres Gehaltes an NaHCO_3 eine Alkaliwirkung²⁾ ausüben, zeigen die übrigen Wässer vorwiegend Salzwirkung. Die freie Kohlensäure wirkt wohl durch das Emporsteigen der feinen Gasbläschen entlang der Hautoberfläche nur mechanisch, gewissermaßen wie eine Massage und hierdurch erfrischend. Die Schwefelwässer sind durch ihren Gehalt an S wirksam³⁾.

Die physikalische Wirksamkeit des Wassers beruht in seiner Eigenschaft als Wärmeüberträger. Kaltes Wasser wirkt gefäßverengend, es kommt zu einer Verminderung der Abscheidung der Hautsekrete, die Haut wird straff und fest. Lauwarmes, indifferent temperiertes Wasser bewirkt eine Verminderung des Hautstoffwechsels. Heißes Wasser wirkt gefäßerweiternd, die Schweißabsonderung erhöhend, bei fortgesetztem Gebrauch erschlaffend; die Haut wird gegen äußere Einflüsse sehr empfindlich und ihre Träger Erkältungen leicht ausgesetzt.

¹⁾ Vgl. Salzwirkung bei NaCl.

²⁾ Vgl. Säuren und Alkalien (NaHCO_3).

³⁾ Schwefelwirkung siehe S. 59.

Die kosmetische Verwendung des Wassers ist so allgemein, daß ihm die erste Stelle unter den Kosmetizis überhaupt gebührt.

Zufolge seines Lösungs- und Quellungsvermögens wird es als Reinigungsmittel, ferner als Vehikel für therapeutisch bzw. kosmetisch wirksame Substanzen und als „austrocknendes Mittel“ bei übermäßiger Schweiß- und Talgsekretion¹⁾ verwendet. Mineralwässer werden als Bäder, Waschungen und Umschläge angewendet: alkalische Wässer als fettlösend bei Kopfschuppen und sonstigen Hautanomalien, die mit übermäßiger Talgsekretion einhergehen²⁾ (Seborrhoe), Salzwässer als hautreizende Mittel bei Haarausfall³⁾ (Alopecie) und endlich Schwefelwässer als Epidermis-lösende (keratolytische) Mittel bei Lichen pilaris⁴⁾ (Verhornung der Haarfollikelmündungen an Schenkel und Oberarmen) und sonstigen Hypertrophien der Hornschicht.

Die physikalische Wirksamkeit des Wassers kommt in den verschiedenen Wasserkuren zur Anwendung.

Präparate (Quellsalze): Salzhaltige Wässer werden zur Trockene eingedampft und als Quellsalz in den Handel gebracht. Solvolith ist Karlsbader Quellsalz mit indifferenten Beimengungen (Kalk, Parfum) als Zahnpulver.

Analyse: Zur exakten Analyse wird ein abgemessenes Quantum Wasser zur Trockene gebracht und im Rückstand die Bestandteile gewichtsanalytisch bestimmt. In vielen Fällen genügt jedoch zur Beurteilung des Wassers dessen Härtebestimmung. Dieselbe erfolgt durch Titration mit $n_{/100}$ HCl und Alizarin als Indikator in Siedehitze (temporäre oder vorübergehende Härte), Versetzen der so neutralisierten Lösung mit titrierter Sodalaugé im Überschuß und Zurücktitrieren des Überschusses mit $n_{/100}$ HCl in Siedehitze (bleibende Härte).

Auch mit alkoholischer Seifenlösung von bestimmtem Gehalt ist die Härte bestimmbar, indem von dieser Lösung so lange in das zu untersuchende Wasser einfließen gelassen wird, bis beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht, d. h. bis alles Ca und Mg als Kalk- bzw. Magnesiaseife gefällt ist.

Organische Verunreinigung aus Jauchen und deren Fäulnisendprodukt, NH_3 , wird durch Neßlers Reagens festgestellt und kolorimetrisch bestimmt.

Im allgemeinen ist der Grundsatz aufzustellen, daß für Trinkzwecke geeignetes Wasser auch für kosmetische Zwecke geeignet ist⁵⁾. Es soll demnach 12° Härte nicht übersteigen und frei von Fäulnisprodukten sein. Zu große Härte, die für Trinkwasser erträglich oder sogar erwünscht ist, müßte für kosmetische Zwecke nach einem der angegebenen Verfahren verringert werden.

2. Schwefel: Mit Kalkstein und Gips mächtige Lager bildend, wird der Schwefel in Sizilien, wohl der bedeutendste Fundort, als 20—40%iges Gestein gefördert, aus diesem durch Ausschmelzen als Rohschwefel gewonnen und in gußeisernen Retorten destilliert. Als stabile Modifikation rhombische Kristalle, die bei 114,5° schmelzen und beim Erstarren monokline Kristalle bilden, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Äther, Fetten, ätherischen Ölen, löslich in Benzol und Terpentinöl, sehr leicht löslich in CS_2 und S_2Cl_2 .

Der durch Destillation gewonnene Schwefel (Schwefelblumen, Schwefelblüte) ist für kosmetische Zwecke zu grobkörnig. Auch enthält er beträchtliche Mengen SO_2 . Zur Darstellung feinkörnigsten Schwefels wird Calciumpolysulfid, das durch Kochen von Kalkmilch mit S-Blumen bereitet wurde, (Kalkschwefelleber) mit HCl

¹⁾ Paschkis, Kosmetik für Ärzte, 78.

²⁾ Vgl. „Säuren und Alkalien“.

³⁾ Vgl. Abschnitt „Salz“.

⁴⁾ Vgl. Abschnitt „Schwefel“.

⁵⁾ Paschkis, Kosmetik für Ärzte, 99.

zersetzt, wobei H_2S entweicht und Schwefel in feinverteilter Form ausfällt (Schwefelmilch, Sulfur praecipitatum). Feines gelblich-weißes, amorphes Pulver, kann durch Auswaschen säurefrei erhalten werden.

In noch feinerer Verteilung, sozusagen in Lösung können wir den Schwefel als Hydrosol darstellen. Die Verfahren zur Herstellung solchen kolloidalen Schwefels sind im wesentlichen die Darstellungsmethoden der Schwefelmilch in Gegenwart eines Schutzkolloids, wie Eiweiß¹⁾. Ein anderes Verfahren benutzt die Reaktion



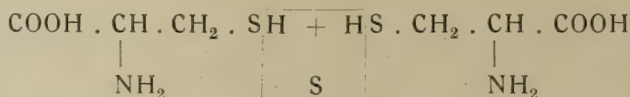
in Gegenwart von Leim²⁾. Das Reaktionsprodukt zur Trockene gebracht, stellt ein grauweißes Pulver dar, das etwa zu 20 % aus Eiweiß und zu 80 % aus Schwefel in kolloidaler, haltbarer, löslicher Form besteht (Sulfoid). Auch der Schwefel der natürlichen Heilquellen ist zum Teile in kolloidaler Form enthalten.

Wirkungsweise: Nach der herrschenden Ansicht soll der Schwefel, in die Haut eingerieben³⁾, mit den Alkalien der Gewebsflüssigkeit Schwefelalkalien bilden, die in der Art der Ätzalkalien Hornsubstanz (Keratin) zur Quellung und Lösung bringen; ein anderer Teil des Schwefels soll in den Hautsekreten gelöst, mit den Drüsenwandungen in direkte Berührung kommen und auf diese, in allerdings noch unbekannter Weise, gefäßverengend wirken. Als Stütze dieser Auffassung wird die Tatsache ins Treffen geführt, daß bei Einreibung mit reiner Schwefelsalbe alsbald Geruch nach H_2S auftritt und daß die Wirkung viel intensiver in Erscheinung tritt, wenn der Schwefel von vornherein mit Alkalien kombiniert, angewendet wird³⁾.

Neuere Untersuchungen⁴⁾ schreiben die Wirkungen des Schwefels seiner Eigenschaft als primär wirkendes Reduktionsmittel zu und soll sogar der Wirkungsgrad eines Schwefelpräparates der aus demselben durch Oxydation gebildeten Schwefelsäure proportional sein.

Es scheint mir nicht unwichtig, auf eine Reaktion des Eiweißes bzw. eines Eiweißbausteines hinzuweisen, die geeignet erscheint, die Schwefelwirkung in einem helleren Lichte erscheinen zu lassen:

Cystein, ein Baustein aller Eiweißkörper, insbesondere des Keratins, reagiert mit S in der Weise, daß zwei Moleküle unter Abgabe ihres Sulfhydrylwasserstoffes und Bildung von H_2S zu Cystin, ebenfalls einem Baustein der Eiweißkörper, zusammentreten.



Alle Eiweißkörper, die ihren Schwefel in Cystein-artiger Bindung enthalten, wirken also reduzierend, der applizierte Schwefel oxydierend. Nicht reduzierende Eiweißkörper enthalten den S in Cystin-artiger Bindung. Diese letztere Bindung ist aber durch Reduktionsmittel, wie Na_2SO_3 , welches sich ja bei Einreibung des Schwefels in die Haut, wenigstens in Spuren zu bilden scheint, wieder spaltbar unter Rückbildung der Sulfhydrylgruppen.

Es wäre eine interessante Aufgabe der kosmetischen Chemie, zu versuchen, ob die Cystinbindung nicht auch unter gewissen besonderen Bedingungen der

¹⁾ DRP. 164664 (vgl. auch DRP. 146947).

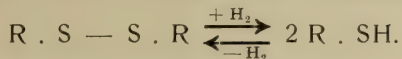
²⁾ DRP. 245621.

³⁾ Paschkis, Kosmetik für Ärzte, 163.

⁴⁾ Brisson, Dermatol. Zentralbl. 13, 1104; Kaufmann, Biochem. Ztschr. 28, 67.

reduktiven Spaltung durch Schwefel oder H_2S zugänglich ist. Es wäre dann die Erklärung der reduktiven Schwefelwirkung ohne weiteres gegeben.

Jedenfalls ist das Gleichgewicht Cystin—Cystein ein derart labiles, daß es als Angriffspunkt therapeutischer Wirkungen sehr geeignet erscheint.



Heffter¹⁾ hat das Cystein als Modell einer Reduktase bzw. das Cystin als Pseudo-oxydase angesprochen. Die Schwefelwirkung wäre demnach sowohl als eine oxydierende als auch als eine reduzierende anzusehen.

Da nach Loeb²⁾ die Ursache der Entwicklungserregung in gewissen Oxydationsprozessen zu suchen ist, die vermutlich die Voraussetzung der Nukleinsynthese bilden, würde die zur Neubildung von Zellen anregende (keratoplastische) Wirkung des Schwefels eine Erklärung finden.

Endlich wäre noch die antiparasitäre Wirkung des Schwefels zu erwähnen. Ob dieselbe eine primäre Schwefelwirkung oder vielmehr eine Wirkung gebildeter schwefeliger Säure oder des Schwefelwasserstoffes ist, ist bis jetzt nicht klagestellt.

Kosmetische Verwendung. Seine Epidermis-lösende (keratolytische), regenerierende und Epidermis-abstoßende (keratoplastische) und gefäßverengende Wirkung macht den Schwefel unentbehrlich bei allen seborrhoischen Hautaffektionen, bei Mitessern (Komedonen) und sonstigen Verhornungen der Epidermis (Lichen pilaris). Seine antiparasitäre Wirkung ist neben den anderen hauptsächlich bei Haarkrankheiten (Alopecie) willkommen. Die besonders in die Tiefe gehende Schälwirkung kommt bei Entfernung von Pigmentfehlern, Muttermalen, Sommersprossen (Epheliden) zur Anwendung.

Durch die Kombination mit Alkalien oder Alkalikarbonaten wird durch die spezifische Wirkung der letzteren besonders die keratolytische Wirkung unterstützt, so daß bei genügender Konzentration Horngebilde, wie Haare, Nägel, Schwielen direkt aufgelöst, in einen Brei verwandelt werden. Diese Mischungen werden daher hauptsächlich als Haarentfernungsmittel (Depilatoria) verwendet.

Endlich sei noch des Schwefels als Kompositums vieler Haarfärbemittel gedacht, die auf der Bildung schwarzer oder gelber (blonder) Metallsulfide beruhen.

Zubereitung und Präparate: Schüttelmixturen sind vorwiegend wässrige Suspensionen, in denen sich der Schwefel als Bodensatz absetzt und daher vor dem Gebrauch aufzuschütteln sind. Gewöhnlich sind sie mit Alkohol oder Glyzerin gemischt, fast immer parfümiert, zuweilen auch mit Alkalien, Alkalikarbonaten oder Kalkwasser versetzt (Kummerfeldsches Waschwasser).

Pomaden und Salben werden durch Mischung präzipitierten Schwefels mit Ölen und Fetten hergestellt. Die Salbe ist um so wirksamer, in je feinerer Verteilung der Schwefel vorhanden ist. Unter diesem Gesichtspunkte verdient eine Salbe Interesse, die durch Auflösen des Schwefels in der Salbengrundlage oberhalb des Schmelzpunktes des ersteren dargestellt wurde³⁾. Beim Erkalten erstarrt der Schwefel in Körnchen von 0,2—0,6 μ . Je niedriger der Schmelzpunkt der Salbengrundlage ist, desto unbeständiger ist das Körnchenaggregat, das allmählich in die rhombische Form übergeht. Daher hat sich die hochschmelzende Paraffinsalbe als sehr dauerhaft erwiesen.

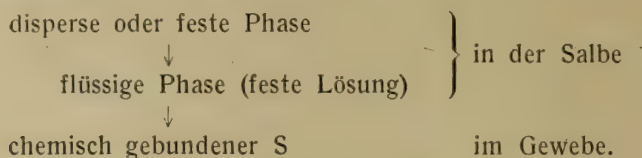
1 g 2%ige Salbe enthält 160000000 Körnchen, die somit als disperse Phase anzusprechen sind. Sie lösen sich im Fett und bilden die flüssige Phase (bzw.

¹⁾ Med. naturwissenschaftl. Arch. **1**, 81.

²⁾ Pflügers Arch. d. Physiol. **118**, 30

³⁾ Sabbatani, Kolloid-Zeitschr. **13**, 249.

feste Lösung), welcher die gebildeten Kristalle den molekularen S zu ihrem Wachstum entnehmen. Das Gleichgewicht: disperse Phase \rightarrow flüssige Phase \rightarrow feste Phase beruht auf der großen Lösungsspannung des Körnchenaggregates und der sehr geringen der festen Lösung. Der Übergang in das Gewebe wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Kolloidaler Schwefel (Sulfidal, Sulfoid) wird in wäßriger Lösung auf die Haut gebracht.

Schwefel gelangt ferner als Schwefelseife, Paste und Puder zur Anwendung.

Sehr zahlreich sind die Präparate, welche den Schwefel in organischer Bindung, welche eine bessere und reizlose Resorption ermöglicht, enthalten. Zu diesen Präparaten gehören sowohl die natürlich vorkommenden schwefelhaltigen organischen Verbindungen wie Ichthyol, Petrosulfol, als auch die durch künstliche Schwefelung organischer Stoffe wie Kohlenwasserstoffe (Teeröle), Fette, Fettsäuren, Harze, ätherische Öle und Zucker erhaltenen Schwefelverbindungen.

Ichthyol: Ist ein aus den bituminösen Schieferen Tirols (Seefeld, Kufstein) durch trockene Destillation gewonnenes Öl, das etwa 10 % organisch gebundenen S enthält (Ichthyolrohöl). Es sind im wesentlichen höhere Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Doppelbindungen und sulfidisch gebundenem Schwefel. Um die Wasserlöslichkeit des Öles zu erzielen, wird es mit konzentrierter H_2SO_4 behandelt, wobei offenbar eine Anlagerung an den Stellen der ungesättigten Bindung unter Bildung von Sulfosäuren erfolgt. Die Sulfurierung wird jedoch nur insoweit durchgeführt, als die bereits entstandene Sulfosäure als Lösungsmittel für die noch nicht sulfurierten Anteile des Öles ausreichen¹⁾. Da nämlich die ungesättigten Bindungen einen wesentlichen Faktor des therapeutischen Effektes bilden, sucht man sie nach Möglichkeit zu erhalten. Mit dem Fortschreiten der Sulfurierung tritt zugleich eine Verminderung des therapeutischen Wertes ein. Das sulfurierte Öl wird mit Ammoniak neutralisiert und stellt so als „ichthyolsulfosaures Ammonium“ (im Handel schlechtweg Ichthyol genannt) eine braunschwarze unangenehm charakteristisch riechende, teerartige Flüssigkeit dar, die in Wasser klar löslich ist.

Die Desodorisierung des Ichthyols war Gegenstand einer Reihe von Versuchen. So sollte das Abdestillieren des Öles im Vakuum mit Wasserdampf an Stelle der trockenen Destillation²⁾ oder nachträgliche Behandlung des Öles im Vakuum mit überhitztem Dampf³⁾ oder Oxydation⁴⁾ ein geruchloses Produkt liefern. Doch scheinen sich diese Verfahren nicht durchgesetzt zu haben. Insbesondere letzteres Verfahren dürfte die ungesättigten Bindungen stark angreifen. Um so größer ist die Zahl der in den Handel gebrachten Ersatzpräparate, die sich eigentlich nur durch den Namen voneinander unterscheiden. Nachstehende Tabelle⁵⁾ gibt eine Übersicht über die gangbarsten Präparate und ihre Zusammensetzung:

(Siehe Tabelle S. 63.)

Wirkungsweise: Der günstige therapeutische Effekt ist nicht nur auf das Vorhandensein des organisch gebundenen Schwefels zurückzuführen, sondern auch

¹⁾ DRP. 35216, Cordes.

²⁾ DRP. 216906.

³⁾ DRP. 17762 (Desichthol-Knoll).

⁴⁾ DRP. 99765.

⁵⁾ Vgl. Passmore, Midl. Drupp and. Pharm. Rev. 44, 154.

| | Trocken- rückstand | Gesamt-NH ₃ | Gesamt-S | (NH ₄) ₂ SO ₄ |
|------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------|---|
| Ichthyol (Cordes) | 55,7 | 3,16 | 10,72 | 5,94 |
| Ichthyinat ¹⁾ | 53,5 | 3,53 | 8,25 | 6,6 |
| Ichthosan | 53,9 | 2,74 | 8,24 | 1,69 |
| Isarol ²⁾ | 54,3 | 2,82 | 8,67 | 2,76 |
| Lithyol ³⁾ | 50,8 | 4,5 | 7,57 | 10,35 |
| Piscarol ⁴⁾ | 50,7 | 3,75 | 7,82 | 9,28 |
| Fossilol | 51,9 | 3,15 | 8,57 | 5,65 |
| Subitol | 47,9 | 3,33 | 8,05 | 7,63 |
| Trasulfan ⁵⁾ | 37,7 | 1,38/ | 5,30 | 1,93 |

| | NH ₄ Cl | Organischer Trocken- rückstand | Gesamt-S im organ. Trocken- rückstand | Sulfid-S im organ. Trocken- rückstand |
|------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|--|--|
| Ichthyol | 0,03 | 49,73 | 18,66 | 12,51 |
| Ichthyinat ¹⁾ | 0,04 | 46,86 | 14,19 | 6,85 |
| Ichthosan | 0,30 | 51,91 | 15,08 | 6,70 |
| Isarol ²⁾ | 0,07 | 51,47 | 15,54 | 7,82 |
| Lithyol ³⁾ | 1,23 | 39,22 | 12,90 | 4,07 |
| Piscarol ⁴⁾ | Spur | 41,42 | 13,44 | 7,27 |
| Fossilol | 0,09 | 46,16 | 15,60 | 8,67 |
| Subitol | 0,16 | 40,11 | 15,46 | 9,08 |
| Trasulfan ⁵⁾ | — | — | 13,66 | 9,00 |

auf den ungesättigten Charakter der therapeutisch wertvollen Verbindungen, wie ihn das Ichthyol selbst besitzt. Die Schwefelwirkung erscheint in allen ihren Einzelheiten unterstützt und verstärkt, insbesondere die keratoplastische, regenerierende und adstringierende Wirkung. Außerdem zeigt das Ichthyol resorptionsbefördernde und schmerzstillende Eigenschaften. Im allgemeinen scheint sich die Ichthyolwirkung mit der kombinierten Teer-Schwefelwirkung zu decken⁶⁾.

Kosmetische Verwendung: Ichthyol leistet überall dort gute Dienste, wo eine Schwefelwirkung in verstärktem Maße erzielt werden soll, also bei Seborrhoe, Alopecie, Akne (Pusteln), zufolge der besonderen adstringierenden Wirkung bei Frostbeulen, Erythemflecken (Rötung der Haut durch abnormale Blutfülle = Hyperämie), endlich wegen der spezifisch antiparasitären und juckreizstillenden Eigenschaften bei Ekzemen, parasitären Hautkrankheiten usw.

Die Applikation erfolgt in wässriger, alkoholischer oder Essiglösung, sehr häufig aber als Ichthyolseife und -salbe.

Petrosulfol, aus schwefelhaltigen Petroleumrückständen⁷⁾, dem Ichthyol analog hergestellt. Das sulfosaure Ammonsalz ist dunkler, dickflüssiger und riecht weniger durchdringend wie das entsprechende Ichthyolpräparat. Es hat 60,7 % Trockenrückstand, 10,07 % Gesamt-S, 2,54 Gesamt-NH₃, im organischen Trockenrückstand (60,43 %) 16,66 % Gesamt-S und 9,11 % sulfidisch gebundenen Schwefel⁸⁾.

Tumenol ist ein gleichartiges Produkt aus Säureteer⁹⁾. Die Wirksamkeit ist wie bei Ichthyol, abgesehen von den etwa vorhandenen ungesättigten Bindungen,

¹⁾ Heyden.

²⁾ Ciba.

³⁾ Sandoz.

⁴⁾ Auch Ichden; Lüdy & Co. in Burgdorf, Schweiz.

⁵⁾ Reichow, Birmingen.

⁶⁾ Schrauth; Medikamentöse Seifen.

⁷⁾ Nach Arends aus Schieferöl (Hell & Co.).

⁸⁾ Passmore, Midl. Drugg and Pharm. Rev. 44, 154.

⁹⁾ DRP. 56401. Farbwerke M. L. Br.

lediglich durch den organisch gebundenen Sulfidschwefel bedingt. Der Sulfosäureschwefel ist unwirksam. Kosmetische Verwendung wie Ichthyol.

Künstlich geschwefelte Kohlenwasserstoffe: Allen künstlich geschwefelten organischen Verbindungen mangeln die wertvollen ungesättigten Doppelbindungen infolge der nachfolgend geschilderten Behandlung mit elementarem Schwefel; dieser vernichtet durch seinen Eintritt in das Molekül die Doppelbindung der Kohlenstoffreihe, so daß also eine Hauptbedingung des therapeutischen Wertes unerfüllt bleibt.

Thiol¹⁾ wird aus Braunkohlenteeröl (Gasöl) durch Behandlung mit Schwefel bei 215°, Sulfurierung und Reinigung durch Dialyse, gewonnen, nach einem anderen Verfahren durch Sulfurierung des Teeröles und nachträglicher Schwefelung. Es wird als Thiolum liquidum und als Thiolum siccum auf den Markt gebracht. Ersteres, die wäßrige Lösung der Sulfosäure, ist eine sirupartige, braune, neutral reagierende Flüssigkeit, letzteres, der Trockenrückstand der Sulfosäure, ist ein braunschwarzes, nicht unangenehm riechendes Pulver, das in Wasser und Alkalien löslich und unverändert haltbar ist.

Thigenol ist das Na-Salz der Sulfosäure eines geschwefelten Teeröles, enthält ca. 10 % organisch gebundenen Schwefel, ist nahezu geruchlos, mit schwach alkalischer Reaktion in Wasser löslich und unbegrenzt haltbar.

Der Mangel dieser Präparate an ungesättigten Doppelbindungen führte zu Versuchen, diese wieder herzustellen²⁾: Säureabfallteer wird mit CaO trocken destilliert, wodurch ein ungesättigtes Öl mit 200 % J-Additionsvermögen erhalten wird. Dieses Öl addiert leicht S₂Cl₂, worauf durch Kochen mit Alkalien entchlort wird. Das Produkt enthält 30 % Schwefel und soll therapeutisch hochwertig sein.

Die Wirksamkeit und kosmetische Verwendung obiger Präparate ist der des Ichthyols ähnlich, jedoch keineswegs an diese heranreichend, im allgemeinen zufolge ihrer antiparasitären, gefäßverengenden, sekretionshemmenden, keratoplastischen und Juckreiz-stillenden Wirkung bei Seborrhoe, Alopecie, Frostbeulen, Erythemen, und Ekzemen mit Erfolg verwendet.

Die Präparate eignen sich zur Herstellung medikamentöser Seifen mit einem Gehalt von 5—15 %³⁾.

Geschwefelte Fette und Seifen. Fette mit ungesättigten Bindungen (Ölsäureglyzeride, Cholesterinester) lassen sich leicht schwefeln. Die so geschwefelten Fette durch Alkalien verseift, ergeben Seifen, die Schwefel in organischer Bindung enthalten, und in kosmetischer Beziehung eine durch das Seifenalkali unterstützte Schwefelwirkung zeigen. Thiosapol⁴⁾ ist eine Natronseife, welche 10 % an Fettsäure gebundenen Schwefel enthält. Thiosavonal ist eine weiche Kaliseife und enthält 5 % organisch gebundenen Schwefel⁵⁾.

Geschwefelte ungesättigte Fett- und Harzsäuren. Wie die Fette lassen sich auch freie Fett- und Harzsäuren schwefeln. Die diesbezüglichen Verfahren haben vor den Fettschwefelungsverfahren die Möglichkeit der Schwefelung bei niedriger Temperatur voraus, insbesondere bei Anwendung von S₂Cl₂⁶⁾. Durch nachträgliche Neutralisierung mit Alkali werden schwefelhaltige Fett- und Harzseifen gewonnen.

Geschwefelte ätherische Öle. Die Darstellung derselben dürfte wohl im

¹⁾ DRP. 38416, 54501.

²⁾ DRP. 138345.

³⁾ Schrauth.

⁴⁾ DRP. 71190.

⁵⁾ Pharm. Ztg. **47**, 588.

⁶⁾ DRP. 140827.

wesentlichen darin bestehen, daß ätherische Öle mit feinst verteiltem, am besten mit kolloidalem Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur behandelt werden.

Thiopinol wird durch Auflösung von Schwefelleber in Nadelholzdestillat und Ausschütteln der Lösung mit Alkohol gewonnen¹⁾. Die alkoholische Lösung ist eine klare, braune Flüssigkeit, gibt mit Wasser milchige Emulsionen mit schwach alkalischer Reaktion, enthält gegen 15% sulfidartig gebundenen Schwefel und wird häufig mit Seife gemischt als Thiopinolseife angewendet. Thiopinol hat hauptsächlich bei Seborrhoe und Akne gute Erfolge gezeigt (Schrauth).

Geschwefelte Kohlehydrate. Der Vorgang der Schwefelung dürfte wahrscheinlich in der Ersetzung des Hydroxyl- oder Ketonsauerstoffes des Kohlehydrates durch Schwefel begründet sein. Zur Herstellung dieser Präparate wird Zucker mit Schwefel geschmolzen, die Schmelze zerkleinert und mit Soda gekocht = Pyonin²⁾. Die grüne Lauge zur Trockene gebracht, liefert ein Pulver, das beim Auflösen in Wasser H₂S entwickelt und Schwefel in feinverteilter Form abscheidet = Mochalléseife³⁾. Das Präparat wird zur Erzeugung künstlicher Schwefelbäder benutzt.

Analyse des Schwefels und seiner Präparate.

Schwefel (Schwefelblumen, Sulfur praecipitatum) muß ohne Rückstand verbrennen und soll befeuchtet Lackmus nicht röten⁴⁾.

Aus seinen Zubereitungen, Salben und Seifen kann der Schwefel durch Extraktion mit CS₂ oder CCl₄ und Reinigung des eingedampften Extraktes mit kaltem Benzol oder Petroläther bestimmt werden. Speziell bei der Analyse der Seifen kann auch in der Weise vorgegangen werden, daß man die Seifengrundlage mit heißem Wasser löst und den hinterbleibenden Schwefel filtriert, wäscht, trocknet und wägt⁵⁾.

Die Bestimmung des Schwefels in organischen Schwefelpräparaten (mit gebundenem Schwefel) erfolgt durch Oxydation zu H₂SO₄, entweder auf trockenem Wege nach Fresenius durch Verschmelzen mit einem Salpeter-Sodagemisch oder auf nassem Wege im Bombenrohr nach Carius oder mit Permanganatlösung nach einer von Gradenwitz für Schwefelpräparate ausgearbeiteten Methode und Fällung als BaSO₄⁶⁾. Die letztere Methode hat den Vorzug, daß der Schwefel sicher verlustlos oxydiert wird. An Stelle von Permanganat läßt sich auch Königswasser verwenden.

Eine besondere Methodik erfordert die Analyse der Ichthyole und ähnlicher Präparate, da die bisher genannten Verfahren über die Form, in der der Schwefel gebunden ist, keinen Aufschluß geben und gerade die Beantwortung dieser Frage für die Beurteilung des Präparates von Bedeutung ist. Zu diesem Zwecke verfährt man wie folgt⁷⁾:

1. Bestimmung des Trockenrückstandes.
2. Bestimmung des Gesamt-NH₃ durch Kochen mit n/2 Lauge durch eine ¾ Stunde und Zurücktitrieren mit n/2 Säure und Fluorescein als Indikator, oder wie üblich durch Überdestillieren des freiwerdenden NH₃ und dessen Bestimmung in der Vorlage.

¹⁾ DRP. 149826.

²⁾ DRP. 223119.

³⁾ DRP. 164322.

⁴⁾ Österr. Pharmakopoe.

⁵⁾ Ubbelohde-Goldschmidt 3, 972.

⁶⁾ Schrauth, Medikamentöse Seifen, 120.

⁷⁾ Vgl. Thal, Apothekerztg. 21, 431.

3. Bestimmung des Gesamt-S durch Oxydation auf trockenem oder nassem Wege und Fällung als BaSO_4 .
4. Bestimmung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nach Fällung des Ichthyols mit Eiweiß, im Filtrat als BaSO_4 .
5. Bestimmung der organischen Trockensubstanz = Trockenrückstand minus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
6. Bestimmung des NH_3 der organischen Substanz (an der Sulfosäuregruppe gebundenes NH_3) = Gesamt- NH_3 minus Sulfat- NH_3 (aus dem Ammonsulfat).
7. Bestimmung des organisch gebundenen S = Gesamt-S minus Ammonsulfat-S:
 - a) sulfonisch gebundener S (der $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe) = NH_3 der organischen Substanz $\cdot \frac{32}{17}$;
 - b) sulfidisch gebundener S = organisch gebundener S minus Sulfonschwefel.

3. Kohlenstoff. Der Kohlenstoff der bergmännisch geförderten Steinkohle wird infolge seiner mineralischen Verunreinigungen für kosmetische Zwecke wohl in den seltensten Fällen verwendet, hauptsächlich hingegen der durch Verkohlung organischer Stoffe, Zucker, Blut, Knochen und Holz gewonnene (Tierkohle, Blutkohle, Knochenkohle, Holzkohle). Die reinste derartige Kohle ist die Zuckerkohle.

Wirkungsweise: Die Kohle wirkt antiseptisch. Doch ist über die Ursache dieser Wirkung nichts bekannt. Es ist möglich, daß die ungemein mannigfaltigen Bindungsformen der organischen Verbindungen, denen die Kohle entstammt, in ihrer molekularen Struktur noch soweit und in einer Form erhalten sind, daß eine chemische Veränderung des Bakterienprotoplasmas durch diese denkbar wäre. Es kann sein, daß dies auch die Ursache der bekannten Adsorptionsverbindungen der Kohle ist, die an sich auch geeignet wären, die antiseptische Wirkung zu erklären. Jedenfalls spielen hierbei auch kolloidale Vorgänge eine wesentliche Rolle.

Die kosmetische Verwendung beschränkt sich auf den Gebrauch als Zahnputzmittel, wobei neben der mechanischen Wirkung als Poliermittel die antiseptische, desodorisierende Wirkung willkommen ist.

Zu erwähnen wäre noch die Verwendung fein verteilter Kohle (Ruß, Tusche) als Schminke.

Zubereitung: Holz- (besonders Lindenkohle, Pflanzekohle), Tier-, Knochenkohle, parfümiert, als Pulver oder als Tabletten. Für Schminkzwecke Lampenruß oder Beinschwarz (Knochenkohle) mit einer Grundlage als Salbe oder Paste.

Tusche ist eine feine Suspension von Ruß in einem wasserlöslichen Bindemittel wie Leim, Gummiarabikum, Tragant oder Zucker, wohl auch kolloidal gelöster Kohlenstoff, durch Verkohlen von Kampfer mit konzentrierter Schwefelsäure (chinesische Tusche) oder aus Zucker und nachfolgender Dialyse der schwefelsauren Lösung, gewonnen. Mit Leim in Formen gegossen und eingetrocknet kommt sie als Stäbchen auf den Markt.

Außerordentlich zahlreich sind die Produkte und Präparate, die sich aus der trockenen Destillation der Steinkohle ergeben:

Teer¹⁾. Sowohl der Steinkohlen- und Braunkohlenteer, als auch die verschiedenen Holzteere werden wie die natürlich vorkommenden Erdöle als Mineralöle bezeichnet, obzwar sie organischen Ursprungs sind, aber dennoch in lebenden Tieren und Pflanzen nicht vorkommen. Die Zusammensetzung der Teere ist nicht nur vom Ausgangsmaterial abhängig, sondern auch von der Führung der Destillation,

¹⁾ Siehe Seite 39ff.

Druck, Temperatur und Dauer derselben. Sie schwankt daher in ziemlich weiten Grenzen.

Steinkohlenteer enthält etwa¹⁾:

| | |
|--|---------|
| Phenole (Karbolsäure, Kresole, Xylenole, Naphtole) | 2,6 % |
| Pyridinbasen (Pyridin, Chinolin) | 0,1 % |
| Pyrrol, Karbazol | 0,3 % |
| Kohlenwasserstoffe | 45,9 % |
| a) Aliphatische (Olefine und Paraffine) | 1,9 % |
| b) Aromatische | |
| leichte (Benzol, Toluol, Xylol) | 2,4 % |
| kondensierte (Naphtalin, Anthracen, Methylnaphtalin, Dinaphtyl, Phenanthren, Chrysen etc.) | 9,6 % |
| c) unbekannter Konstitution | 32,0 % |
| Kohlenstoff und Pech | 42,0 % |
| Wasser | 10,0 % |
| Summe | 100,9 % |

Braunkohlenteere enthalten weit mehr Paraffine, weniger aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenol-artige Verbindungen, kommen aber für kosmetische Zwecke kaum in Betracht.

Holzteere sind je nach der Holzart durch bestimmte Bestandteile ausgezeichnet,

so Buchenholzteer durch Guajakol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{OCH}_3 & (2) \end{matrix}$, Kreosol, $C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ und

Ester des Pyrogallols, daneben Fettsäuren und deren Ester und hochsiedende Paraffine. Teer der Nadelhölzer ist reich an Harzsäuren.

Wirkungsweise: Die wirksamen Bestandteile des Teeres sind die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe²⁾, welche für die Haut ein sehr großes Durchdringungsvermögen besitzen und antiparasitäre, resorbierende, Epidermis regenerierende (keratoplastische) und besonders juckstillende Wirkung besitzen. Insbesondere den homologen Naphtalinen (Methylnaphtalin) wird diese Wirkung zugeschrieben. Die Phenole, die an sich unzweifelhaft antiseptische Eigenschaften besitzen, sind jedoch für die antiseptische Wirkung des Teeres nebensächlich. Das von Phenolen befreite Teer zeigt eine unvermindert hohe desinfizierende Wirkung³⁾. Diese Tatsache kann durch den Umstand erklärt werden, daß Karbolsäure und ihre Homologen nur in wäßriger Lösung antiseptisch wirksam sind⁴⁾. Nichtsdestoweniger scheinen die Phenole für das Teer nicht gänzlich wertlos zu sein, da die gefäßverengende, tonisierende Teerwirkung wohl auf den Gehalt an Phenolen zurückzuführen sein dürfte. Zufolge der durch die Kohlenwasserstoffe bedingten Tiefenwirkung scheint die adstringierende Phenolwirkung im Teer verstärkt zu sein. Auch an der keratoplastischen Wirkung des Teeres dürften die Phenole beteiligt sein.

Kosmetische Verwendung. Die wertvollen Eigenschaften des Teeres haben ihn trotz seiner unangenehmen Nebenwirkungen (Geruch, verfleckt Haut und Wäsche, wirkt manchesmal bei zarter Haut reizend und entzündungserregend) zu einem unentbehrlichen Kosmetikum gemacht. Bei allen parasitischen Haut- und Haarkrankheiten (Alopecie, Flechten, Ekzemen, Akne) bei allen seborrhöischen Haut-

¹⁾ Vgl. Kraemer, J. f. Gasbel. 1891, 225; vgl. auch Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlenteers. 139.

²⁾ Vieth, Therapie der Gegenwart 1903, 12.

³⁾ Seidenschnur, Z. f. angew. Ch. 1901, 437, 488; Chem. Ztg. 1909, 701.

⁴⁾ Siehe Phenol.

affektionen und Verhornungen (Lichen pilaris), Komedonen (Mitesser), wobei die gleichzeitig adstringierende Wirkung auf die Talgdrüsen äußerst wertvoll ist, kann Teer gebraucht werden. Die adstringierende Wirkung wird ferner bei Frostbeulen und Hyperidrosis verwertet.

Zubereitung und Präparate: Teer wird als solcher, in alkoholischer Lösung oder als Teerseife (Pixosapol), allenfalls mit Schwefel gemischt, angewendet.

Die Versuche, den Teer, ohne dabei seinen therapeutischen Wert zu beeinträchtigen, von den Trägern der lästigen Eigenschaften zu befreien oder ihn durch chemische Reaktion im günstigen Sinne zu verändern, haben zu folgenden Präparaten geführt.

Anthrasol (Knoll) ist von Pech und Pyridinbasen befreiter und mit ebenso gereinigtem Wacholderteer gemischter Steinkohlenteer¹⁾. Es ist ölarartig, leicht flüssig, schwach gelb gefärbt, in Wasser unlöslich, und enthält die Kohlenwasserstoffe und Phenole, mit deren Wirkung sich die Teerwirkung selbst deckt. Aus Anthrasol hergestellte Seifen sind gegenüber den schwarzen Teerseifen farblos und reizlos, jedoch therapeutisch gleichwertig. Der Teergeruch besteht noch.

Liantral (Beiersdorf, Hamburg) ist ein durch Benzolextraktion gewonnenes, dem Anthrasol ähnliches Präparat.

Pitral ist ein geruch- und farbloser Nadelholzteer, aus welchem das Pech, die Phenole, Säuren und sonstige Farb- und Geruchstoffe entfernt sind. Der kosmetische Effekt soll dem des Teeres vollständig gleich sein. Das Präparat hat sich besonders bei Seborrhoe der Kopfhaut bewährt (Schrauth). Die Kaliseifenlösung ist unter dem Namen Pixavon-hell im Handel.

Pittylen wird durch Behandlung von Nadelholzteer mit HCOH erhalten²⁾. Der Vorgang, welcher im wesentlichen in einer Methylierung und Kondensation besteht, hat eine therapeutische Veränderung insofern zur Folge, als die reizenden und entzündungserregenden Teerbestandteile ihre Wirksamkeit verlieren. Die im günstigen Sinne therapeutisch wirksame (desinfizierende Kraft erhöhende) Methylierung bei Phenolen wird bei diesen besprochen werden. Durch den Kondensationsprozeß erfolgt auch eine Desodorierung, so daß der penetrante Teergeruch dem Präparat fast vollständig entzogen ist. Das Präparat besteht demnach im wesentlichen aus Methylenverbindungen der Harzsäuren, aus kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen der Diphenylmethanreihe und den wenig bekannten Formaldehyd-Phenolverbindungen. Die aliphatischen Säuren des Teeres, sowie die vorhandenen Ketone und Aldehyde sind wahrscheinlich in Methylen- oder Anhydromethylenverbindungen übergegangen³⁾.

Das Präparat, ein lockeres, gelbbraunes Pulver, in verdünntem Alkali und in Seifenlösungen löslich, soll bei völliger Reizlosigkeit die wertvollen therapeutischen Eigenschaften des Teeres, insbesondere dessen juckstillende und keratoplastische Wirkung in vollem Maße besitzen.

Mit flüssiger Kaliseife ist es als Pixavon im Handel.

Empyroform ist ein dem Pittylen analoges Produkt aus Oleum rusci⁴⁾ (Laubholzteer). Es enthält größere Mengen der Guajakol-Formaldehydverbindung.

Fagacid: Durch Oxydation mit Luft und Ozon wird aus Buchenholzteer eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, pechartige Masse gewonnen, die in Alkalien zu seifenartigen Alkalisalzen (Fagaten) löslich ist⁵⁾. Der Oxydationsvorgang dürfte in der Hauptsache zweierlei bewirken: eine Kondensation der aromatischen Kohlen-

¹⁾ DRP. 254469.

²⁾ DRP. 161939, 233329.

³⁾ Schrauth, Medikamentöse Seifen.

⁴⁾ DRP. 184269.

⁵⁾ DRP. 163446.

wasserstoffe ($2\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$), was die festere Konsistenz des Produktes bedingt und eine Oxydation der Seitenketten zu Karboxylgruppen, woraus der Säurecharakter des Produktes folgt. Diese Fagate sind schwarze in Wasser leicht lösliche Körper, welche die therapeutischen Eigenschaften des Teeres besitzen sollen. Sie sind mit Fettseifen in jedem Verhältnis mischbar und kommen so als antiseptische Stückseifen auf den Markt.

Kreosot ist die bei der Destillation des Buchenholzteeres zwischen 205° und 220° übergehende Fraktion. Es ist eine farblose, ölige unangenehm teerartig riechende Flüssigkeit. Sie enthält neben Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Guajakol und dessen Homologe. Die Wirkungsweise des Kreosots ist der des Teeres analog, ist jedoch der Desinfektionskraft des letzteren überlegen. Wird mit flüssigen und festen Seifen gemischt, angewendet.

Phenol, Karbolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, wird aus den Mittelölen des Steinkohlenteeres (Fraktion zwischen 170° und 230°) durch fraktioniertes Ausziehen mit NaOH und Fällen der alkalischen Lösung mit H_2SO_4 gewonnen, synthetisch durch Verschmelzen der Benzolsulfosäure mit Ätzalkalien ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{K}_2\text{SO}_4$).

Wirkungsweise: Phenol war eines der gebräuchlichsten Antiseptika, daher ist gerade bei ihm die Wirkungsweise am eingehendsten studiert. Der antiseptische Effekt ist das Ergebnis der Änderung der chemischen Struktur des Bakterienprotoplasmas, jenes Gemisches wasserhaltiger kolloidaler Eiweißstoffe und lipoider (fettähnlicher) Substanzen, das als Sitz des Bakterienlebens ungemein empfindlich ist.

Um jedoch das Bakterienplasma vergiften (chemisch verändern) zu können, muß die chemische Substanz in der Lage sein, in die Bakterienzelle eindringen zu können. Diese Fähigkeit ist abhängig¹⁾:

1. Von der Permeabilität der Zellmembran und der Protoplasmagrenzschicht (Protoplasmahaut). Die Zellmembran ist eine Art Zellulose, welche dem Eindringen fremder Substanzen einen gleichmäßigen Widerstand entgegensetzt, und zwar die Membran der Dauerform (Spore) mehr, die der gewöhnlichen (vegetativen) Zelle weniger. Die Protoplasmahaut wird durch Wasser- und lipoidlösliche Stoffe leicht durchdrungen, also auch durch Phenol; für Salze ist sie undurchlässig.

2. Von der Art des chemischen Mittels. Dieses kann entweder in die Bakterienzelle zufolge seiner Lipoidlöslichkeit eindringen (Phenol) oder zufolge der Reaktion seiner Ionen mit dem Eiweiß der Grenzschicht, wodurch die Schutzschicht zerstört wird (Elektrolyte). Man bezeichnet die Antiseptika der letzteren Art als solche „erster Ordnung“, die lipoidlöslichen als solche „zweiter Ordnung“.

3. Von dem Milieu, in dem das Mittel auf die Bakterienzelle wirken soll. Die Wirksamkeit der Antiseptika erster Ordnung wird natürlich nur dort möglich sein, wo das Milieu die Ionisation gestattet, also in wässriger Lösung. Die Wirksamkeit der Antiseptika zweiter Ordnung, bei denen also das undissoziierte Molekül Träger der Wirkung ist, wird wesentlich vom Teilungskoeffizienten der Lösung im umgebenden Medium (Lösungsmittel) und in den lipoiden Zellbestandteilen bedingt.

Phenol in wässriger Lösung wirkt kräftig desinfizierend, weil seine Löslichkeit in Wasser geringer ist als in Lipoiden, in ölgiger Lösung ist es völlig unwirksam, „weil es auf Grund seiner Lösungsaffinität vom Öl festgehalten und nicht an die Bakterien abgegeben wird“.

Säuren erhöhen die antiseptische Kraft des Phenols und zwar Oxalsäure $>$ H_2SO_4 $>$ Essigsäure $>$ Weinsäure $>$ Zitronensäure $>$ Borsäure²⁾. Letztere zeigt

¹⁾ Schrauth, Medikamentöse Seifen.

²⁾ Hailer, Arb. b. Kais. Gesundheitsamt 33, 500 (C. 1910. I, 1040).

kaum noch eine Wirkung. Die Ansicht, daß diese Wirkung auf das Phenol eine aussalzende sei, also eine Veränderung des Teilungskoeffizienten „zugunsten“ der Bakterienzelle, scheint nicht zutreffend zu sein. Vielmehr dürfte der Grund die Bildung neuer komplex zusammengesetzter Verbindungen sein, wie dies auch in Verbindung mit Seife der Fall zu sein scheint.

Alkalien vermindern die Desinfektionskraft. Das gebildete Phenolat (C_6H_5OK) ist völlig unwirksam. Was die Ursache der bakteriziden Wirkung des Phenols betrifft, so dürfte sie weniger durch chemische Verbindung von Plasmaeiweiß mit Phenol hervorgerufen sein, als durch De-emulsion der kolloiden Suspension einiger für das Bakterienleben wichtiger Proteine¹⁾.

Ähnlich wie beim Eindringen in die Bakterienzelle liegen die Verhältnisse auch beim Eindringen in die menschliche Hautzelle, worauf die übrigen wertvollen kosmetischen Eigenschaften des Phenols beruhen. Durch Zerstörung der Hautzellen bis in eine gewisse Tiefe wirkt es schälend. In starker Konzentration wirkt es ätzend; es bildet auf der Haut einen weißen, später braun und lederartigen Schorf. In starker Verdünnung wird ihm eine juckstillende und tonisierende Wirkung zugeschrieben.

Kosmetische Verwendung: Als keratoplastisches und tonisierendes Mittel bei Seborrhoe, Hyperidrosis (Schweißübersekretion), zugleich als antiseptisches Mittel bei parasitärer Alopecie (Haarausfall), als Schälmittel zur Entfernung von Pigmentmalen (Epheliden, Erythemflecken) und Verhornungen (Schwielen, Hühneraugen), als Ätzmittel bei Warzen und sonstigen Neubildungen der Epidermis und endlich als juckstillend bei Flechten, Ekzemen usw. Als Antiseptikum wird es auch als Zusatz zu Mundwässern verwendet.

Zubereitung und Präparate: Phenol wird als solches (an der Luft zerfließliche Kristalle) oder in wäßriger, alkoholischer und Seifenlösung verwendet.

Bezüglich der letzteren ist zu bemerken, daß die Wirksamkeit wesentlich vom Mengenverhältnis der Mischung abhängig ist. 1 Liter einer 5%igen Seifenlösung vermag 600 g Phenol zu lösen; Kaliseife verflüssigt sich mit Phenol und vermag so bis zur dreifachen Menge Phenol zu lösen²⁾. In bezug auf Desinfektionskraft besitzen jedoch diese Mischungen ein Optimum bei einem Verhältnis von 1:1. Eine solche Seife ist in 4%iger Lösung (also 2% Phenol) einer 5%igen Phenollösung äquivalent. Diese Erscheinung ist entweder dadurch zu erklären, daß die Seife das zu desinfizierende Objekt dem Phenol leichter zugänglich macht³⁾ oder aber durch Bildung neuer komplexer Verbindungen aus Phenol und Seife, die eine höhere Desinfektionskraft besitzen als beide Komponenten einzeln. Geringprozentige Phenolseifenmischung ist fast wirkungslos, da aus Phenol und Seifenalkali das unwirksame Alkaliphenolat entsteht.

Diese Bildung neuer komplexer Verbindungen tritt bei jenen Präparaten deutlicher zutage, bei welchen die Desinfektionskraft erhöhende Wirkung der Säuren zunutze gemacht wird. Wie oben bereits erwähnt, besitzt diesbezüglich die Oxalsäure die stärkste Wirkung, obwohl in der Reihenfolge der eigenen desinfizierenden Kraft der Säuren die Oxalsäure hinter der Schwefelsäure kommt. Es ist nun gelungen, aus der Phenol-Oxalsäuremischung eine kristallisierte Verbindung, aus zwei Molekülen Phenol und einem Molekül Oxalsäure bestehend, zu isolieren, die eine weit höhere antiseptische Kraft besitzt als Phenol und Oxalsäure allein. Hailer⁴⁾ hat diesen Körper als eine Oxalsäure mit zwei Molekülen Kristallphenol

¹⁾ Cooper, Biochem. Journ. 7, 175.

²⁾ Schrauth, Medikamentöse Seifen.

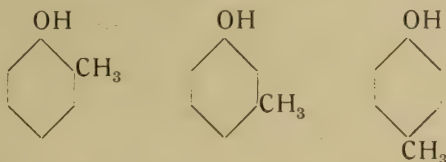
³⁾ Heller, Arch. f. Hygiene 1913, Bd. 47, 213.

⁴⁾ Arb. b. Kais. Gesundheitsamt 33, 500.

erklärt, doch dürfte anzunehmen sein, daß die Bindung eine festere, chemische ist. Das Produkt kommt als Phenostal in den Handel.

Phenylform ist das Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd. Einen bedeutenden Einfluß auf die Wirksamkeit der Phenole haben die Substituenten im Benzolkern. Im allgemeinen erhöhen indifferente Substituenten wie Alkylgruppen (Kresole, Xylenole, Thymole) und Halogene (Mono-, Tetrahalogenphenole bzw. Kresole usw.) die bakterizide Kraft, während gleichzeitig auffallenderweise die Wirkung als Körpergift vermindert wird. Saure Gruppen, wie die Sulfo-Gruppe, Karboxylgruppe und auch die Hydroxylgruppe (Di- und Triphenole) vermindern die antiseptische Wirkung erheblich.

Kresol: Von den drei isomeren Kresolen



ist das o-Kresol am wenigsten wirksam. Das Gemisch der drei Kresole wird aus der Rohkarbolsäure, welche zu 90 % aus Kresolen besteht, gewonnen. In Wasser wenig lösliches Öl.

Seifenmischungen sind wie bei Phenol diejenigen im Verhältnis 1 : 1 die besten und zwar Kaliseifenmischungen besser wie Natronseifenmischungen.

Lysol wird aus technischem Trikresol und einem Fett durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge gewonnen¹⁾ oder durch Vermischen der noch nicht erstarrten Seife mit gleichen Teilen Kresol, wobei vollständige Verflüssigung der Masse eintritt. Es ist eine ölarartige braune Flüssigkeit, die sich in Wasser klar löst. Durch Vermischen von 90 Teilen Lysol mit 10 Teilen einer harten Natronseife wird ein geleeartiges Produkt, Lysopast, erhalten.

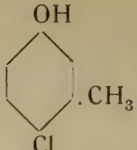
Von der Unzahl gleicher und ähnlicher Präparate wie Bazillol, Krelution, Kresapol, Sapokarbol, Liquor cresoli saponatus usw. sei noch eines besonders erwähnt, welches infolge seines Gehaltes an Kohlenwasserstoffen und Harzsäuren den Teerpräparaten nahesteht, das Kreolin. Es wird durch Auflösen eines Teeröles in Harzseifen gewonnen. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine Emulsion, hervorgerufen durch die Kohlenwasserstoffe, welche sich in feinen Tröpfchen ausscheiden.

Die „Kriegsersatzpräparate“ basieren auf der Erscheinung, daß Mischungen zu gleichen Teilen aus Kresol und Alkalikresolat in Wasser glatt lösliche, kristallinische Doppelverbindungen geben. Mit mehr oder weniger Seifenpulver gemischt kommen sie als Kresotinkresol (Merck), Metakalin (Farbenfabriken, schon vor dem Kriege bekannt) und Paralysol (Schülke & Mayr, desgleichen) in den Handel. Auch Betalysol, Phenolut u. dgl. Präparate dürften in diese Gruppe gehören. Die wäßrigen Lösungen dieser Präparate sollen dem Lysol an Wirksamkeit nicht nachstehen.

Halogensubstituierte Kresole besitzen einen derart hohen antiseptischen Wert, daß sogar deren Alkalisalzen eine erhebliche bakterizide Wirkung zukommt. Die Halogenkresole sind ebenfalls in Wasser wenig löslich, daher in Form ihrer leicht löslichen Seifenmischungen oder als Alkalidoppelsalze in Verwendung.

Zur ersteren Gruppe gehört das Phobrol (Hoffmann-La Roche, Grenzach),

¹⁾ DRP. 52129.

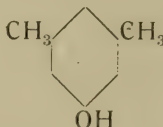
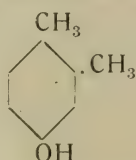
eine 50⁰ige Lösung von Chlor-m-Kresol  in Rizinusöl-Kaliseife und

die Tetrabrom-o-Kresol-Stückseifen¹⁾. Trotz des hohen antiseptischen Wertes der Alkalisalze ist auch hier das Mischungsoptimum 1:1.

Zur zweiten Gruppe gehören Präparate wie das Grotan, eine komplexe Doppelverbindung aus 1 Mol. p-Chlorkresol und 1 Mol. p-Chlorkresolnatrium, analog den oben erwähnten Doppelverbindungen wie Kresotinkresol usw.

Endlich wären noch die Kresolsulfosäuren zu erwähnen, welche trotz der sauren Sulfogruppe einen erheblichen antiseptischen Wert besitzen. Die Erklärung hierfür dürfte wohl darin zu finden sein, daß diese Präparate sowohl freie Schwefelsäure als auch unsulfuriertes Kresol enthält, wodurch die oben besprochene, durch Säuren verstärkte reine Phenol- bzw. Kresolwirkung zustande kommt. Für kosmetische Zwecke dürften im übrigen diese Präparate höchst selten Verwendung finden.

Xylenole werden neben Kresolen und Phenolen aus den Mittelölen des Steinkohlenteeres und vornehmlich aus Buchenholzteerkreosot, aber auch synthetisch aus Xylolsulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali gewonnen. Von den sechs Isomeren stellen insbesondere die Metaxylenole Antiseptika von hoher Wirkung dar²⁾.




Gegen Staphylokokken ist m-Xylenol 10mal wirksamer wie Kresol und 180mal wirksamer wie Phenol.

Die halogenisierten Xylenole (Tribrom-m-Xylenol) sind höchstwertige Desinfektionsmittel, ihre „Natronsalze besitzen wohl die mit Phenolalkalisalzen höchst erreichbaren Desinfektionswerte, indem man für den gleichen Effekt nur 0,4⁰, der hierfür erforderlichen Menge Phenol benötigt“.

Die Xylenole werden wie Kresol als Seifenmischungen und als Alkalidoppelsalze verwendet, wohl auch als reine Alkalisalze.

Sagrotan ist eine Mischung von Grotan und Chlor-m-Xylenol³⁾.

β-Naphtol, , ist in geringen Mengen im Steinkohlenteer vor-

handen, wird aber zumeist aus Naphtalin durch Sulfurieren und Verschmelzen mit Ätzkali oder aber auch aus Naphtylamin durch Diazotieren und Verseifen der Bisulfitverbindung gewonnen. Es ist in Wasser unlöslich, jedoch löslich in Alkali und Seifenlösungen.

Die Wirkungsweise ist wesentlich eine Phenolwirkung. Die Verminderung der antiseptischen Eigenschaften durch Alkali und Seifen bei geringer Konzentration des Naphtols ist dem Verhalten des Phenols analog. Da sich aber Naphtol nicht so wie Phenol mit Seifen beliebig mischen läßt und diese nicht verflüssigt, ist der kosmetischen Verwendung in dieser Richtung eine Schranke gesetzt.

¹⁾ A. P. 942538.

²⁾ Schrauth, Medikamentöse Seifen.

³⁾ C. 1915 I, 1276.

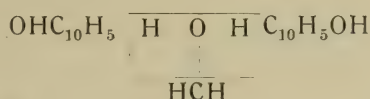
Um so häufiger ist der Gebrauch des β -Naphthols als keratoplastisches und tonisierendes Mittel bei Seborrhoe, Hyperidrosis und Alopecie (Lassarsche Haarkur), als Schälmittel bei Epheliden, Lichen pilaris usw.

Die Zubereitung für diese Zwecke sind Puder, mit indifferenten Stoffen gemischt, alkoholische Lösungen und Salben. Mikrocidin, ein Naphthol-Natrium, ist aus oben erwähntem Grunde unwirksam und hat daher auch nur ein kümmerliches Dasein gefristet.

Zu einer Reihe sehr wirksamer Präparate gelangt man durch Halogenisierung des Naphthols.

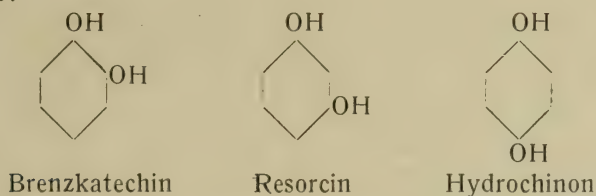
Dibrom- β -Naphthol und Tribrom- β -Naphthol sind durch den Eintritt des Halogens antiseptisch so energisch aktiviert worden, daß die Natriumsalze, welche in Wasser leicht löslich sind, alle Desinfektionsmittel mit Ausnahme des Sublimates übertreffen¹⁾. Sie werden daher auch zur Herstellung 5—10 %iger Stückseifen verwendet.

Septoform ist ein durch Kondensation mit HCOH aus β -Naphthol dargestelltes Dioxydinaphtylmethan,



eine Reaktion, die sich offenbar auch im Teer bei der Herstellung des Pittylens abspielt.

Diphenole:



Von diesen drei Isomeren wird das Hydrochinon in der Kosmetik gar nicht, das Resorcin am meisten verwendet. Es wird durch Verschmelzen von m-Benzoldisulfosäure mit Ätzalkali hergestellt, ist ein in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliches weißes kristallinisches Pulver.

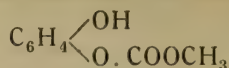
Die Wirkungsweise ist infolge der zweiten Phenolhydroxylgruppe in der Hauptsache eine reduzierte Phenolwirkung. Es wirkt jedoch stark reizend und kann daher bei fortgesetzter Anwendung auf empfindlicher Haut zu entzündlichen Ekzemen führen. Bei vernünftiger Anwendung wirkt es entzündungswidrig.

Die kosmetische Verwendung erstreckt sich außer auf die durch die allgemeine Phenolwirksamkeit bedingten Anwendungsgebiete, wie Schälkuren, Behandlung von Flechten, Seborrhoe, Alopecie, Rosacea, Hyperidrosis usw. auch auf die Färbung von Haaren. Die alkalische Lösung wird an der Luft zufolge Oxydationsprozessen, bei denen es zur Bildung chinoider Verbindungen kommt, allmählich rot bis dunkelbraun.

Zubereitung: Streupulver, wäßrige, alkoholische Lösungen, Salben und Seifen. Letztere sind aber infolge ihrer alkalischen Reaktion, wodurch wie oben angedeutet, Verfärbung eintritt, nicht haltbar. Als Haarwasser ist die parfümierte alkalische Resorcinlösung gangbar.

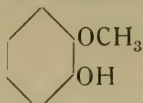
¹⁾ Bechhold, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 64, 137.

Von Präparaten ist zu erwähnen das Euresol, ein Resorcinacetat,

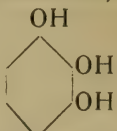


als vielgebrauchtes seborrhoeisches Heilmittel.

Brenzkatechin, aus o-Phenolsulfosäure durch Verschmelzen mit Ätzkali hergestellt, wird es als solches in der Kosmetik wohl kaum verwendet, hingegen als Methyläther zur Heilung von Flechten und als reizlinderndes Mittel empfohlen.

Der Methyläther, Guajakol, , im Laubholztee enthalten und ein

wirksamer Bestandteil aller Laubholzteepräparate (Kreosot) wird künstlich aus Brenzkatechin durch Kochen mit Alkali und methylschwefelsaurem Alkali dargestellt¹⁾. Die Formaldehydverbindung, Euguform oder Guajaform, welche auch im Empyroform enthalten ist (vgl. dieses) und einen wichtigen Bestandteil desselben bildet, wird durch Behandlung des Guajakols mit Formaldehyd gewonnen²⁾.

Von den Triphenolen hat nur das **Pyrogallol** kosmetische Bedeutung. 

Da es durch Erhitzen von Gallussäure gewonnen wird, also kein Teerprodukt mehr ist, gehört es eigentlich nicht mehr hierher. Es gelangt in einem anderen Kapitel zur Besprechung.

Benzol, C_6H_6 , wird aus den Leichtölen des Steinkohlenteeres (Fraktion bis 170°) durch fraktionierte Destillation, Reinigung mit Säuren und Alkalien und abermalige fraktionierte Destillation gewonnen. Auf diese Weise erhält man „90er Benzol“ (d. h. bis 100° gehen 90 % des Produktes über, besteht aus Benzol und kleinen Mengen Toluol), Schwerbenzol (Fraktion zwischen 100° und 140°, enthält hauptsächlich Toluol und kleinere Mengen Xylol) und Solventnaphta. Durch abermalige fraktionierte Destillation läßt sich reines Benzol (Siedep. 80°) und reines Toluol (Siedep. 110°) abscheiden.

Für kosmetische Zwecke genügt wohl in den meisten Fällen 90er Benzol.

Es wirkt fettlösend und in geringem Grade antiparasitär; dementsprechend die kosmetische Verwendung im ersten Stadium der Behandlung bei leichten Fällen von Alopecie und bei Seborrhoe.

Kontraindiziert ist die Anwendung von Benzol bei empfindlicher Haut, die bei wiederholter Anwendung spröde und rissig wird.

Petroläther, **Benzin** werden aus dem Rohbenzin, der niedrigsten Fraktion bei der Erdöldestillation (bis 150°) oder aus den „leichten Rohölen“ des Braunkohlenteeres gewonnen. Das durch Säuren und Alkalien gewaschene Rohbenzin ergibt bei der abermaligen Destillation als die beiden niedrigsten Fraktionen Petroläther (40—70°) und Benzin (70—120°). Beide Produkte bestehen aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe und zwar Petroläther vorwiegend aus Pentan (C_5H_{12}) und Hexan (C_6H_{14}), Benzin aus höheren Kohlenwasserstoffen. Benzin aus Braunkohlenteeröl ist benzolhaltig.

Die Wirkungsweise der beiden Produkte besteht in einer fettlösenden, leicht adstringierenden, vielleicht infolge der Verdunstungskälte, und einer antiparasitären Wirkung.

¹⁾ Auch aus Anisidin: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$.

²⁾ DRP. 120558. Vgl. auch F. P. 280850/1898, F. P. 5650/1899, Ber. 25, 3487.

Sie kommen daher zur Anwendung bei Seborrhoe, leichten Fällen von Alopecie (Kopfschuppen) und oberflächlichen Hauthyperämien (Blutfülle) wie Rosacea (Nasenröte).

Vaselin ist im Kapitel „Fette und Öle“ besprochen.

Teerfarben. Die große Zahl der hierhergehörigen Verbindungen, die sowohl für Schminken als auch als Haarfärbemittel, wie auch zur Färbung kosmetischer Präparate wie Seifen, Haar- und Mundwässer, Parfüms usw. Verwendung finden, sind Gegenstand besonderer Kapitel.

Es seien hier nur wenige Teerprodukte erwähnt, welche den Farbstoff auf dem Haare bilden, also im gewissen Sinne als Entwicklungsfarben anzusprechen sind:

Paraphenylendiamin, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, durch Reduktion aus p-Nitroanilin dargestellt, wird an der Luft allmählich, schneller in Gegenwart von Oxydationsmitteln wie FeCl_3 , H_2O_2 usw., am besten in alkalischer Lösung, gelb bis braunschwarz. Das Endprodukt dieser Oxydation, die sogenannte Bandrowskische Base, ist ein durch Kondensation entstandener chinoider Körper, dessen chromophore Gruppen ähnlich wie beim Anilinschwarz die Chinonimingruppen sein dürften. Blau hat das p-Phenylendiamin zuerst als Haarfärbemittel empfohlen¹⁾. Nach Untersuchungen von Erdmann²⁾ ist es jedoch giftig und als Haarfärbemittel zu verwerfen. Erdmann empfahl zugleich als Ersatz an Stelle der stark hautreizenden Amine deren Sulfosäuren bzw. deren Natriumsalze:

p-Amino-diphenyl-aminosulfosäure, $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$.

o-Aminophenolmonosulfosäure, $o\text{-C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$, ersteres aus Diphenyl-

amin durch Nitrieren, Reduktion zum p-Amino-diphenylamin und Sulfurieren desselben gewonnen, letzteres aus o-Nitrophenol durch Reduktion und Sulfurieren erhalten, geben eine Mischung, welche in alkalischer Lösung mit H_2O_2 natürliche Haartöne erzeugen. Das Gemisch der Alkalisalze kommt als Eugatol in den Handel.

Analyse der Kohle, des Teeres und seiner Produkte.

Zur Beurteilung der für kosmetische Zwecke zu verwendenden Kohle ist der Aschengehalt maßgebend. Reine Zuckerkohle soll ohne Rückstand verbrennen. Oft wird es nötig sein, die Aschenbestandteile zu bestimmen. Flüchtige Bestandteile der Kohle oder solche, die beim Veraschen derselben durch Reduktion entstehen könnten, wie S und P, müssen durch nasse Oxydation nach Carius oder auch mittels der Salpeter-Sodaschmelze (Fresenius) bestimmt werden.

Zur Analyse der Teere und ihrer Produkte eignet sich ganz allgemein der folgende Gang:

Die Probe wird mit Äther oder einer gemessenen Menge Benzol oder Toluol verdünnt und filtriert.

(S. Tabelle S. 76.)

Die Substanzen innerhalb der einzelnen Gruppen sind durch fraktionierte Destillation zu trennen und dann zu identifizieren.

Zur besseren Trennung ist die Herstellung von Nitrokörpern oder Halogenderivaten, die sich sowohl untereinander als auch von den Begleitstoffen leicht

¹⁾ Pharm. Post **38**, 752.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. **19**, 1053.

| Rückstand enthält den Kohlenstoff und etwa unlös- liches Pech. | Filtrat | | | |
|--|--|--|---|-------------------------------|
| | wird mit verdünnter Alkalilauge geschüttelt und geschieden | | | |
| | wäßrige Schicht: | Äther- bzw. Benzolische Schicht: | | |
| | (enthält die Säuren und Phenole) | (enthält die Basen und neutralen Körper) wird angesäuert und ausgeäthert | | |
| | wird angesäuert, mit Na_2CO_3 neutralisiert und ausgeäthert: | | | |
| | wäßrige Schicht: | Ätherschicht: | wäßrige Schicht: | Ätherschicht: |
| | enthält die | enthält die | enthält die | enthält die |
| | Säuren | Phenole | Basen | Neutralen |
| | (durch Ansäuern und Ausäthern isolieren). | | (durch Versetzen mit Alkali und Ausäthern isolieren). | Körper (Kohlenwasserstoffe) |
| | | | | + zu- |
| | | | | gesetztes Benzol oder Toluol. |

trennen lassen (z. B. um die aromatischen von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu trennen) oft zu empfehlen¹⁾.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung ist das Ausschütteln dreimal zu wiederholen. Die Extrakte sind zu vereinigen. Bei den neutralen Kohlenwasserstoffen muß die Menge des eventuell zugesetzten Benzols berücksichtigt werden.

Aus Zubereitungen, wie Seifen, können Teer und Teerprodukte durch Extraktion mit Benzol isoliert werden oder aus der wäßrigen Lösung durch Aussalzen der Seifenkörper.

In Salben sind die Teerprodukte nach obigem Gange bestimmbar, wobei die Salbengrundlage in der Gruppe der neutralen Körper erscheint.

Spezialreaktionen:

| | |
|--------------------|--|
| Benzol: | Formaldehyd-Schwefelsäure — rotbraune Färbung und Ndg. |
| Toluol: | „ „ „ „ |
| | KMnO_4 — Benzoesäure. |
| Xylol: | Formaldehyd-Schwefelsäure — braunviolette Färbung. |
| Naphtalin: | „ — blau, beim Erhitzen dunkelviolet bis schwarz. |
| | Pikrinsäure (in ätherischer Lösung) — gelber Ndg. |
| Anthracen: | Formaldehyd-Schwefelsäure — schmutziggrüner Ndg. |
| | Pikrinsäure (äther. Lösung) — rubinrotes Pikrat (Nadeln). |
| Phenanthren: | Formaldehyd-Schwefelsäure — blaugrüner Ndg. |
| | Pikrinsäure (äther. Lösung) — gelbes Pikrat. |
| Chrysen: | Formaldehyd-Schwefelsäure — rotvioletter Ndg. |
| Reten: | „ — schmutzig blaugrüner Ndg. |
| | Pikrinsäure — „orange gelbes Pikrat. |
| Phenol: | FeCl_3 — blau; Baeyer-Melzer ²⁾ — violettblau. |
| o-Kresol: | „ — blau-grün; „ — blauviolett. |
| m-Kresol: | „ — blauviolett; „ — grünlich. |
| p-Kresol: | „ — blau; „ — schwarzbraun. |
| α -Naphtol: | „ — schwach violett; „ |
| β -Naphtol: | „ — „, grün, Ätzalkali — violette Fluoreszenz. |
| Resorcin: | „ — blauviolett (verschwindet auf Zusatz von NaHCO_3). |
| Brenzcatechin: | „ — smaragdgrün (auf Zusatz von NaHCO_3 rot). |
| Guajakol: | „ (in alkohol. Lösung) — blau bis smaragdgrün. |
| | Br-Wasser — brauner Ndg. |

4. Salz. NaCl findet sich in Sedimentformationen als Steinsalz oder gelöst in Salzsolen und im Meerwasser. Ersteres wird entweder bergmännisch gefördert oder unter Tag gelöst, die gesättigte Sole gehoben und wie die natürlichen Solen auf Sudsalsz verarbeitet. Das so gewonnene Kochsalsz enthält stets kleinere oder

¹⁾ Strache, Österr. Chem. Ztg. 1919, 83.

²⁾ Benzaldehyd + H_2SO_4 conc.

größere Mengen Ca- und Mg-Salze. Staßfurter Salz enthält neben 97 % NaCl 1,5 % CaSO_4 , 0,5 % Mg-Salze und 1 % Wasser, feinere Sorten bis 99 % NaCl.

Wirkungsweise: NaCl reagiert mit Eiweiß ganz allgemein als Elektrolyt. Die elektrische Ladung der Eiweißteilchen, welche durch den Salzzusatz beeinflusst wird, ist in hohem Grade bestimmend für den Hydratationszustand des Eiweißes¹⁾. Ionische Eiweißteilchen erscheinen durch einen bedeutend höheren Grad der Hydratation ausgezeichnet als undissoziierte.



Die fortschreitende Hydratation führt zur Erhöhung der inneren Reibung (Viskosität) und schließlich zur Koagulation. Auf lebendes Protoplasma wirkt Kochsalz reizend.

Eine bedeutende Rolle spielen jene Kochsalzlösungen, die die gleiche osmotische Konzentration besitzen wie die Gewebsflüssigkeiten (physiologische Kochsalzlösung). Infolgedessen findet bei Einverleibung solcher Lösungen kein Teilchenaustausch statt, es kommt daher nicht zu Spannungsdifferenzen im Gewebe. Solche Lösungen enthalten 0,6—0,9 % NaCl, entsprechend dem Salzgehalt des Serums.

Kosmetische Verwendung: 1. Als Reizmittel bei Haarausfall (Alopecia areata) im zweiten Stadium der Behandlung, 2. als physiologische Salzlösung zur subkutanen Infiltration zwecks vorübergehender Entfernung (Ausfüllung) von Runzeln.

Zubereitung: Kochsalz — krist., oder Solbäder. Eine sterile physiologische Kochsalzlösung wird zweckmäßig in der Weise hergestellt, daß eine Salzsäure von entsprechender Konzentration mit NaOH genau neutralisiert wird.

Analyse: Die Flammenfärbung muß rein gelb sein und darf keine Kaliumreaktion (violette Flamme durch das Indigoprisma) zeigen. Die Lösung muß neutral reagieren, darf mit H_2S , NH_4HS , BaCl_2 , NH_3 , oxalsaurem Ammon und Na_2HPO_4 keine Fällung geben; sie soll keine Jodreaktion (FeCl_3 -Stärkekleister) geben und darf durch K_3FeCy_6 nicht verändert werden²⁾.

5. Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, wird aus den Boraxseen Asiens (Tibet) gewonnen und durch Umkristallisieren raffiniert. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 2,83 Teile Borax, bei 100° 201,43 Teile. Aus toskanischer Borsäure wird durch Neutralisation mit Sodalösung ebenfalls Borax gewonnen.

Borax ist in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Die wäßrige Lösung ist hydrolytisch gespalten und reagiert alkalisch.

Wirkungsweise: Infolge der weitgehenden hydrolytischen Dissoziation in wäßriger Lösung ist dem Borax eine kombinierte Alkali-Borsäurewirkung zuzuschreiben, die ihn für viele kosmetische Zwecke äußerst wertvoll macht. Die Alkaliwirkung³⁾ äußert sich in seiner Epidermis-quellenden und fettlösenden Eigenschaft, die Borsäurewirkung⁴⁾ in der antiseptischen, adstringierenden, daher sekretionsvermindernden.

Die kosmetische Verwendung des Borax ist besonders dort angebracht, wo es sich um Quellung und Abstoßung übermäßig produzierter Hornzellen und Entfernung überproduzierten Hautfettes bei gleichzeitiger Verminderung der Talgsekretion handelt, also bei allen seborrhöischen Hautanomalien, bei Komedonen, Akne und Alopecie. Als Epidermis-lösendes Mittel wird Borax zu Schälkuren

¹⁾ Pauli, Fortschritte der naturwissenschaftl. Forschung 4, 223.

²⁾ Österr. Pharmakopoe.

³⁾ Vgl. „Säuren und Alkalien“.

⁴⁾ Vgl. Borsäure in „Säuren und Alkalien“.

zwecks Entfernung von Pigmenthypertrophien, Epheliden, Muttermalen usw. verwendet, als fettverseifendes bzw. emulgierendes Agens zu Wasch- und Reinigungszwecken. Die adstringierenden Eigenschaften machen ihn zur Behandlung von Hyperidrosis (Schweißüberproduktion) und Frostbeulen geeignet, wobei gleichzeitig infolge der antiseptischen Wirkung die faulige Zersetzung des Schweißes (Bromidrosis) hintangehalten wird. Als Zusatz zu Mundwässern werden seine antiseptischen und Zahnfleisch-tonisierenden Eigenschaften geschätzt.

Zubereitung: Borax wird als Pulver, und zwar als Streupulver, gemischt mit indifferentem Puder, als Waschpulver, gemischt mit Alkalikarbonat und Seifenpulver (Shampooingpulver), als wäßrige Lösung, gemischt mit Glyzerin und Parfums und endlich in Salben und Pasten, häufig gemischt mit Mandelkleie, Mandelmilch usw., gegeben. Ganz sinnlos sind die manchmal gebrauchten alkoholischen Suspensionen, da Borax in Alkohol fast unlöslich ist. Sehr gangbar ist die Seifenmischung (Boraxseife).

Analyse: Borax darf durch H_2S , NH_4HS , Ammonoxalat nicht verändert werden und darf mit Mineralsäuren nicht aufbrausen (CO_2 von etwaigen Karbonaten).

Aus allen seinen Zubereitungen kann Borax mit Wasser gelöst und nach den üblichen analytischen Methoden bestimmt werden.

6. Jodkalium, aus den Staßfurter Abraumsalzen, den Chile-Salpeterlaugen oder aus Tangasche gewonnen, ist sehr leicht löslich in Wasser. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 127 Teile KJ, bei 100° 209 Teile. Es besitzt selbst ein großes Lösungsvermögen für Jod und ist in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln wenig löslich.

Wirkungsweise: KJ wirkt als Elektrolyt ähnlich wie NaCl, also Eiweißionisierend und daher leicht reizend. Infolge der weitgehenden Dissoziation $\text{KJ} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{J}^-$ kommt aber auch das Jodion zur Wirkung, so daß das Kaliumjodid typische Jodwirkung, insbesondere ableitende, resorptionsbefördernde, krankhafte Neubildungen aufsaugende Wirkung zeigt. Manche Autoren sind der Meinung, daß Jodkalium als solches nicht resorbiert wird¹⁾, sondern nur das Jod nach Spaltung des KJ durch die in den Hautzellschichten herrschende hohe CO_2 -Spannung²⁾, was mit dem Grundsatz, daß nur gleichzeitig wasser- und lipoidlösliche Stoffe durch die Haut resorbiert werden, übereinstimmt. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß das resorbierte Jod ausschließlich in Ionenform vorhanden ist³⁾ und daß bei Resorption molekularen Jodes dieses unter beträchtlichem Energieaufwand in ionisiertes umgewandelt werden muß, was die schädliche Nebenwirkung bei Anwendung elementaren Jods erklären könnte.

Kosmetische Verwendung: Zuzufolge seiner hautreizenden entwicklungs-erregenden Eigenschaften wird Jodkalium als Haarwuchsmittel, dem vielfach direkter Einfluß auf den Haarwuchs zugeschrieben wird, verwendet. Seine spezifische resorptionsbefördernde Jodwirkung kommt in der Kosmetik seltener zur Anwendung.

Zubereitung und Präparate: Jodkalium wird als wäßrige Lösung (Haarwasser mit Parfums) als Salbe und Seife verwendet. Tinctura Jodi decolorata ist eine Jodtinktur (alkoholische Jodlösung), die mit Thiosulfat oder NH_3 entfärbt wird. Im ersten Falle entsteht NaJ, $(2\text{J} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaJ})$, im zweiten Falle zunächst NH_4J , zum Teile NJ_3 , der allmählich unter Stickstoff- und Sauerstoffentwicklung über Hypojodid ebenfalls NH_4J gibt. Daneben entstehen CHJ_3 , (Jodoform 0,1 %), Spuren NH_4JO_3 , NH_2OH und Acetaldehyd⁴⁾.

¹⁾ Hirschfeld-Pollio, Arch. f. Dermat. u. Syph. **72**, 2.

²⁾ Schwenkenbacher, C. **1904** I, 1020.

³⁾ Adler-Czapski, Biochem. Ztschr. **65**, 117.

⁴⁾ Pratt, Pharm. Journ. [4] **39**, 130.

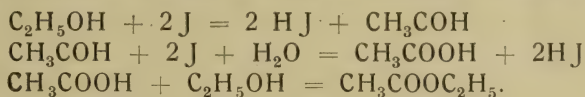
Jod wird aus den Salzen durch Destillation mit MnO_2 und H_2SO_4 gewonnen. Es sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 116° und siedet bei 183° , ist wenig löslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Salzlösungen, insbesondere in KJ-Lösung, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzin, Chloroform, CS_2 und CCl_4 .

Wirkungsweise: Jod reagiert mit Eiweiß unter Bildung unlöslicher Jod-eiweißverbindungen. In diesen Verbindungen ist das Jod in maskierter, d. h. in nicht ionisierbarer Form enthalten, direkt an den Kohlenstoff der aliphatischen Kette gebunden. Diese Eiweiß-verändernde Wirkung, welche sich je nach der Konzentration als entzündungserregend, blasenbildend oder als leicht hautreizend, adstringierend oder tonisierend äußert, ferner die ableitende, resorptionsbefördernde Wirkung des Ions machen das Jod zu einem Kosmetikum ersten Ranges: Als Schälmittel bei Sommersprossen (Epheliden), und sonstigen Pigmentmälnern, bei Akne, Mitessern (Komedonen) und Haarausfall (Alopecia areata) auf den entblößten Hautstellen¹⁾, bei Alopecia favosa (parasitäre Haarkrankheit), wobei durch Zerstörung und Abstoßung der verseuchten Schichten der Kopfhaut Heilung erzielt wird. Als adstringierendes und ableitendes Mittel bei Frostbeulen.

Die Jodapplikation erfolgt mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung, mit alkoholischer Lösung (Jodtinktur), als Jodkollodium, Salbe und Seife (Krankenheil-seife), endlich in Form einer Reihe von Präparaten, in denen das Jod chemisch (organisch) gebunden ist.

Infolge der verhältnismäßig geringen Haltbarkeit sowohl der Jod-Jodkaliumlösung als auch der Jodtinktur, wurde versucht, das Jod in jedem einzelnen Falle erst zu erzeugen. Diesem Zwecke scheinen die „Jodicum-Tabletten“ zu entsprechen, Tabletten aus Jodkali und Kaliumjodat²⁾.

Jodtinktur erleidet im Laufe der Zeit nachfolgende Veränderungen³⁾:



Nach 8—9 Monaten scheint ein stabiles Gleichgewicht hergestellt zu sein, indem die gebildete HJ die Reaktion rückläufig gestaltet. Die Konstanz der Zusammensetzung wird von diesem Zeitpunkt an auffallend⁴⁾:

| | freies J pro Ltr. | HJ | Essigester | Acetaldehyd |
|--------------------------------|-------------------|--------|------------|-------------|
| Ursprüngliche Zusammensetzung | 85,725 | — | — | — |
| Zusammensetzung nach 9 Monaten | 70,802 | 15,040 | 1,478 | 0,170 |

Ein Zusatz von 35 g KJ oder NaJ pro Ltr. verhindert die Zersetzung der Tinktur. Auch ein Zusatz von H_2O_2 wirkt zersetzungswidrig⁵⁾ [$2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$].

Auch Jodsalben sind als solche wenig haltbar, da durch die ungesättigten Bindungen des Fettes eine Absorption freien Jodes stattfindet. In einer mit Schweinefett hergestellten Jodsalbe sank der Gehalt an freiem Jod innerhalb 4 Monaten von 4% auf 2,9%⁶⁾, obzwar das Sinken des J-Gehaltes wenigstens zum Teile auf das freiwillige Absublimieren des freien Jodes zurückzuführen sein dürfte.

¹⁾ Jeßner, Haarschwund, Ursachen und Behandlung. Verl. Kabitzsch, Leipzig 1914.

²⁾ Schuhmacher, D. med. Wochenschr. 40, 1125.

³⁾ Courtot, Journ. pharm. et chim. 1, 297.

⁴⁾ Courtot, Journ. pharm. et chim. [7] 2, 344.

⁵⁾ Droste, Pharm. Z. L. 55, 503.

⁶⁾ Pullen, Pharm. Journ. [4] 35, 610.

Im übrigen gehören jodhaltige Fette zu gangbaren Jodpräparaten¹⁾ (Jodoleat)²⁾.

Die Wirksamkeit der Jodpräparate ist wesentlich von der Festigkeit der Jodbindung abhängig³⁾.

Jodalbumin enthält das J teilweise in dialysierbarer, teilweise in nicht dialysierbarer Form, Jodgelatine sämtliches J in nicht dialysierbarer, Jodtannin sämtliches Jod in dialysierbarer Form. Letzteres Präparat scheint überhaupt nur ein Gemisch zu sein⁴⁾.

Analyse: Jod kann in seinen Lösungen jodometrisch bestimmt werden, in seinen Salzen (KJ) entweder gewichtsanalytisch als AgJ oder jodometrisch durch Destillieren mit Braunstein-Schwefelsäure oder FeCl₃ und Aufsaugen des Destillates in Jodkaliumlösung. Das organisch gebundene Jod wird nach Zerstörung der organischen Verbindung (mit HNO₃ nach Carius) wie üblich bestimmt.

Die für die Beurteilung der Jodtinktur oft maßgebende Azidität wird nach Carles⁵⁾ in der Weise durchgeführt, daß die Tinktur nach Mischen mit der achtfachen Menge Wasser filtriert, mit überschüssigem BaCO₃ geschüttelt, wieder filtriert wird und im Filtrat die Menge gelösten Baryums als BaSO₄ bestimmt wird.

7. Alaun, Al₂(SO₄)₃ · K₂SO₄ · 24H₂O, findet sich als Verwitterungsprodukt auf Kali- und Tonerde-haltigem Gestein, woraus er durch Auslaugen und Eindampfen gewonnen wird (neapolitanischer Alaun). Künstlicher Alaun wird durch Verwitterung von Alaunschiefer und Alaunerde (ein mit Schwefelkies und Bitumen gemengter Ton) in Haufen durch 2—3 Jahre, Auslaugen der so vorbereiteten ev. gerösteten Erze und Eindampfen der Lauge, gewonnen.

100 T. Wasser lösen bei 0° 3,9 T. Alaun, bei 100° 357,5 Teile. Die wäßrige Lösung reagiert infolge der weitgehenden hydrolytischen Dissoziation sauer.

Die Wirkungsweise ist demnach eine kombinierte Aluminium⁶⁾-Säurewirkung⁷⁾, die sich als eiweißfällend, antiseptisch, adstringierend und tonisierend äußert. Dementsprechend ist die kosmetische Verwendung: Hyperidrosis (Übersekretion der Schweißdrüsen), Frostbeulen werden mit Alaun geheilt. Gekockertes Zahnfleisch wird durch Alaun fest; daher in Anbetracht der überdies antiseptischen, neutralisierenden und Zahnstein-lösenden Eigenschaften als Mundwasser, Gurgelwasser und Zahnpulverzusatz häufig gebraucht.

Zubereitung: Wässrige Lösung, Pasten, Stifte und Pulver. Alaunstein wird durch Schmelzen des Alauns mit Paraffin, Vaselineöl u. dgl. und Gießen in Formen gewonnen⁸⁾. Die Masse enthält noch das Kristallwasser. Das Vaselineöl wird nach dem Erkalten wieder gewonnen. Nach einem anderen Verfahren wird Alaun unter Luftabschluß geschmolzen und gegossen⁹⁾. Das Wesentliche dieser Verfahren ist die Erhaltung des Kristallwassers, dessen Vorhandensein das kristallinische Erstarrten in den gewünschten Formen ermöglicht. Alaunstein wird nach dem Rasieren zum Zusammenziehen der kleinen Rasierwunden und der alterierten Haut überhaupt, gebraucht.

8. Auripigment, Aurum, Operment, gelbe Arsenblende oder Rauschgelb, findet sich in rhombischen Kristallen, häufiger derb, ist zitronen- bis orange-gelb, etwas

¹⁾ DRP. 233857.

²⁾ Bianchi, Boll. chim. Farm. **44**, 553.

³⁾ Filippi, Arch. d. Farmacol. speriment. **12**, 161.

⁴⁾ Goris, Journ. pharm. et chim. [7] **6**, 398; vgl. auch Courtot, Journ. pharm. et chim. [7] **7**, 112 und Raimondi, Boll. chim. Farm. **51**, 217.

⁵⁾ Journ. pharm. et chim. [7] **8**, 75.

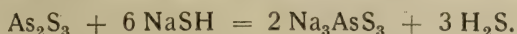
⁶⁾ Vgl. Aluminium, Kapitel Metalle.

⁷⁾ Vgl. Säuren und Alkalien.

⁸⁾ F. P. 398246.

⁹⁾ DRP. 239559.

durchscheinend, mit schwachem Fettglanz, Härte 1,5 bis 2, besteht aus Schwefelarsen, As_2S_3 . Künstlich wird es durch Sublimation von arseniger Säure mit Schwefel oder durch Fällung mit H_2S aus wäßriger Arsenigsäurelösung als kristallinisches oder amorphes zitronengelbes Pulver gewonnen. Es ist in Alkalien und Schwefelalkalien unter Bildung gemischter oder reiner Thioarsenite löslich.



Die Wirkungsweise ist im wesentlichen eine keratolytische Schwefelwirkung, die durch Alkalien oder Erdalkalien, z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ derart verstärkt wird, daß Horngebilde wie Haare direkt aufgelöst werden. Bei länger dauernder Einwirkung wird natürlich auch die Haut in den Auflösungsprozeß einbezogen. Infolge des Gehaltes besonders des künstlich dargestellten Auripigmentes an arseniger Säure wird auf das Innere der Haarfollikel ein entzündlicher Reiz ausgeübt, der bei öfterer Anwendung zur völligen Verödung des Balges führen kann (Paschke).

Kosmetische Verwendung: Auripigment wird stets mit Ätzkalk zusammen angewendet und stellt so das älteste Enthaarungsmittel (Depilatorium) dar. Bei Hypertrophie der Haare (Hypertrichosis) ist es auch heute noch eines der gebräuchlichsten Mittel.

Zubereitung: Mit Kalkmilch zu einem dicklichen Brei, oder mit diesem und einem Verdickungsmittel, wie Stärke, zu einer Paste verrieben.

II. Chemisch inaktive mineralische Drogen.

1. Quarz, SiO_2 , kommt für kosmetische Zwecke nur in einer seiner vielen Abarten, als Sand in Betracht, und zwar als feinsten Triebssand, natürlich geschlemmter Quellsand. Er besteht selten aus reinem SiO_2 , vielmehr ist er je nach der mineralischen Beschaffenheit des Flußbettes mit Mineraltrümmern wie Feldspat, Glimmer und Kalk bis zu 20% gemengt. Quarz hat die Härte 7.

Künstliches Siliziumdioxid, bzw. ein Hydrat desselben, wird durch Fällung löslicher Alkalisilikate (Wasserglas) mit Säuren als Gallerte, durch Trocknen oder Glühen derselben als amorphes Pulver gewonnen.

Kosmetische Verwendung: Mechanisches Reinigungsmittel. Mit Seifen gemischt ist seine Wirkungsweise derart, daß die durch die Seife gelockerte Epidermis durch die scheuernde Wirkung des Sandes abgetragen, damit auch die Pfropfen der Talgdrüsen (Mitesser) entfernt oder ausgequetscht werden (Frottierwirkung). Solche Seifen werden daher bei Komedonen und unreinem Teint ab und zu empfohlen.

Amorphe Kieselsäure kann entweder als Gallerte oder als Pulver verwendet werden. Erstere dient als Verdickungsmittel und Pastengrundlage¹⁾. Letzteres, fein gevulvert, kommt als Pudergrundlage für weiße Schminken zur Verwendung.

2. Bimsstein, eine schaumige Modifikation, glasiger, vulkanischer Gesteine ist ein Gemenge von Na-Al-Silikaten. Seine Härte beträgt 6—7.

Kosmetische Verwendung: Fein gemahlen, wird Bimsstein als Poliermittel für Fingernägel und Zähne oder als mechanisches Reinigungsmittel als Seifenzusatz verwendet. Zu diesem Zwecke wird der gemahlene Bimsstein sorgfältig gesiebt, um eine möglichst gleichmäßige Körnung (0,4—0,6 mm, Siebmasche 16/16 bis 25/25 auf 1 cm²) zu erzielen.

Eine so bereitete Seife wird bei Komedonen gebraucht.

¹⁾ Schrauth, Kosmetische Seifen.

²⁾ Liesegang, Abelnmann, SiO_2 als Salbengrundlage, Pharm. Centralhalle 1919, Nr. 11.

3. Kalk, Marmor, Kreide, Kalkstein, CaCO_3 , kommt in den größten Mengen vor. Für kosmetische Zwecke kommt nur reiner Kalk, Marmor und Kreide, wohl auch künstlich aus CaCl_2 durch Fällung mit Na_2CO_3 gefällter Kalk, in Betracht. Seine Härte ist 3.

Kosmetische Verwendung: Als feines Pulver wird er als Pudergrundlage für weiße Schminken, wohl auch für sich allein als solche verwendet. Infolge seines großen Absorptionsvermögens für Flüssigkeiten wird er auch als absorbierendes aufsaugendes Mittel gebraucht, doch ist dabei infolge der Möglichkeit der Auflösung in den aufgesaugten Hautsekreten, wodurch ätzende oder zumindest reizende Lösungen entstehen können, Vorsicht am Platze. Er ist bei empfindlicher Haut direkt kontraindiziert.

Als mechanisches Polier- und Reinigungsmittel wird er wie Bimsstein verwendet.

Endlich gelangt er infolge seiner geringen Härte als Zahnputzmittel, welches den Zahnschmelz (Härte 6) nicht beschädigt, zur Anwendung.

Zubereitung. Für Puder wird das erdige Mineral gepulvert, geschlemmt, gesiebt, oft auch gebeutelt. Das so zubereitete Pulver steht jedoch dem aus Chlorcalcium gefällten an Weiße nach.

Als Präparat, welches die Frottierwirkung verwertet, ist die Marmorseife Schleich bekannt (vgl. Quarz und Bimsstein).

Als Zahnpulver wird er mit Parfüms gemischt und gefärbt auf den Markt gebracht. Auf die Dauer angewendet, sind bei diesen Zahnpulvern die durch den sauren oder alkalischen Mundspeichel bewirkten chemischen Umsetzungen schädlich.

4. Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in den verschiedensten Formen in der Natur vorkommend, wird als gepulverter Gipsstein oder aber hauptsächlich als künstlich durch Fällung aus Kalksalzen mit H_2SO_4 gewonnenes weißes Pulver in der Kosmetik vielfach verwendet.

Er besitzt ein großes Adhäsionsvermögen und bildet daher eine beliebte Grundlage für Deckpuder. Seine, wenn auch geringe Löslichkeit in Wasser (1 Teil CaSO_4 löst sich bei 0° in 525 Teilen Wasser) ist zu beachten.

5. Barytweiß wird aus Schwerspat (BaSO_4) oder Witherit (BaCO_3) dargestellt. Durch Verarbeitung beider oder durch Fällung der Baryumsalze mit H_2SO_4 , Na_2SO_4 oder Soda gelangt man zu Handelsprodukten wie Neuweiß, Permanentweiß, Blanc fixe usw.

Sie besitzen ein hohes Adhäsionsvermögen und eine starke Deckkraft. Sie gehören daher zu den stärkst adhärierenden und neben Bleiweiß zu den stärkst deckenden Pudern.

Da die gefällten Niederschläge durch Trocknen an Feinheit und Deckkraft verlieren, werden sie auch als Pasten in Teigform in den Handel gebracht.

6. Magnesia findet sich als Magnesit oder mit Kalk gemengt als Dolomit. Für kosmetische Zwecke dürfte wohl ausschließlich künstlich durch Fällung von Magnesiumsalzen mit Na_2CO_3 , oder durch Umsetzung von MgCl_2 mit CaCO_3 gewonnenes MgCO_3 in Verwendung kommen.

Fein gemahlen, geschlemmt, gesiebt oder gebeutelt stellt es ein Pulver von aufsaugenden und deckenden Eigenschaften dar und wird daher als Pudergrundlage oder auch in manchen Fällen als weißer Deckpuder gebraucht.

Infolge seiner geringen Härte ist das Magnesiapulver ein unschädliches Polier- und Zahnputzmittel.

7. Talk ist ein dem Glimmer ähnliches, kristallinisches Mineral, das in blättrigen, schuppigen Aggregaten von weißer bis gelblicher Farbe oder in dichter, krypto-

kristallinischer Form (Speckstein, auch spanische, Briançonner, venetianische Kreide genannt) vorkommt.

Talk ist ein Magnesiumsilikat ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), besitzt die Härte 1, ist fettig anzufühlen und hat Perlmutter- bis Fettglanz. Beim Glühen verliert er H_2O und wird hart (Härte 6).

Infolge seiner völligen chemischen Indifferenz, seiner Milde, seines Adhäsionsvermögens, seiner Absorptionskraft und seiner weißen Farbe wird er als indifferentes Schutzmittel der Haut gegen äußere Witterungseinflüsse, als aufsaugender Puder bei übermäßiger Schweißsekretion und nässenden Ekzemen, als Pudergrundlage für Schminkpuder und endlich als mildes Poliermittel für Fingernägel verwendet.

Für alle diese Zwecke wird Talk (oder Speckstein) fein gepulvert, gebeutelt, geschlemmt, getrocknet und abermals gemahlen (Blanc français). Da das so zubereitete Talkpulver als Pudergrundlage zu stark glänzt, wird es oft gegläht (kalzinierter Talk), wobei aber die anderen wertvollen Eigenschaften zum Teile verloren gehen.

Für flüssige Schminken, Schminksalben oder Schminkpasten wird Talk mit Bindemitteln, wie Ölen, Fetten, Glyzerin, Gummischleim usw. in die entsprechende Konsistenz gebracht.

8. Schmirgel, eine Varietät des Korunds, Al_2O_3 , in Lagern mit Glimmerschiefer und Kalk in Sachsen, Kleinasien, im Ural, in Massachusetts und auf Naxos als feinkörnige Masse von blauer bis schwarzer Farbe vorkommend, wird in Schmirgelmühlen gemahlen, gesiebt, geschlemmt und für kosmetische Zwecke in feinsten Form in den Handel gebracht.

Schmirgel besitzt eine große Härte (Härtegrad 9) und wird daher als sehr wirksames Poliermittel für Fingernägel benützt. Er wird zur Mäßigung seiner Wirkung mit Talk gemischt und mit Ölen oder Fetten zu einer Paste verrieben.

9. Ton, ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), wird in seiner reinsten Form als weißer Ton (Bulus alba) in der Kosmetik als austrocknender Puder und als Poliermittel verwendet. Auch als mechanisches Reinigungsmittel (Frottierwirkung) wird er Seifen zugesetzt.

Bekannt ist die Bolusseife Liermann. Bei dieser hat der Zusatz von Bulus alba einen anderen Zweck. Infolge der Fähigkeit des Bulus, durch kapillare Attraktion Flüssigkeiten anzusaugen und diese erst bei feinsten flächenhafter Verteilung wieder abzugeben, dient er den übrigen medikamentösen Bestandteilen der Seife als Vehikel.

Durch Verschmelzen von Ton mit Schwefel und Soda wird ein blaues Silikat (Ultramarin) erhalten, das in der Kosmetik als Schminkfarbe eine bedeutende Rolle spielte, heute aber wohl größtenteils durch Indigo und andere Teerfarbstoffe verdrängt ist.

10. Umbra, Ocker, Siena, im wesentlichen Fe- und Mn-Hydroxyde mit Al-Silikaten in wechselnder Zusammensetzung. Umbra ist ein stark eisenhaltiger Ton (Cyprische Umbra) bzw. ein Eisen-Mangan-Al-Silikat, Ocker ein Gemenge von Eisenhydroxyden, mit Ton und Kalk. Durch vorsichtiges Erhitzen wird die Farbe des Ockers (gewöhnliche Sorte = Gelberde) allmählich feuriger und man unterscheidet dann je nach der Nuance: Schöngelb, Gelbocker, Lichtocker, Satinocker, Amberger Erde und Dunkelocker. Diese Veränderung der Nuance ist auf den Wasserverlust des Eisenhydroxydes und Bildung des roten Eisenoxydes zurückzuführen.

Siena ist eine Varietät der Ockererde, nach ihrem Fundorte Siena in Toscana benannt (auch „brauner Bolus“).

Gebrannte Ockererden kommen auch als Berlinerrot, Preußisch-Rot, Nürnberger Rot, Hausrot, Braunrot und gebrannte Siena in den Handel.

In der Kosmetik als Schminkfarben in Verwendung, werden aus ihnen hauptsächlich Sonnenpuder zum Schutze vor Abbrennen und Sonnenbrand hergestellt. Die chemisch aktiven Sonnenstrahlen (ultraviolette Strahlen) werden durch die Farben absorbiert.

11. Zinnoxid, SnO_2 , findet sich in der Natur als Zinnstein, künstlich durch anhaltendes starkes Glühen von Zinn an der Luft erhalten. Es besitzt große Härte, ritzt Glas und wird fein geschlemmt als Poliermittel für Fingernägel, häufig mit Talk gemischt, verwendet.

12. Zinnober, HgS , findet sich in erdigen Aggregaten, ist cochenilleroth, glänzend, Härte 2—2,5 und wird durch Pulvern, Schlemmen und Beuteln zubereitet (Chinesischer Zinnober). Die Hauptmenge des kosmetisch verwendeten Zinnobers wird jedoch künstlich durch Sublimation amorphen Quecksilbersulfides unter Luftabschluß, oder auf nassem Wege durch Digerieren von schwarzem HgS mit KOH oder KSH oder von weißem Präzipitat, $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ (auch metallischem Hg), mit Ammoniumpolysulfid oder Thiosulfat hergestellt. Die Umwandlung erfolgt in zwei Stadien:

1. Die Bildung von schwarzem Sulfid und dessen Lösung in Alkalisulfid (K_2HgS_2);
2. die Bildung von rotem Sulfid durch Auskristallisieren aus der sulfalkalischen Lösung.

Beide Prozesse verlaufen exothermisch¹⁾.

In der Kosmetik wird er als Schminkfarbe und als mildes Poliermittel verwendet.

Saturnzinnober ist ein Bleioxyd (Pb_3O_4 , Mennige), welches durch Erhitzen von anderen Bleioxyden (PbO) oder Karbonaten (Bleiweiß, PbHCO_3) gewonnen wird (auch Goldsatinober, Pariserrot usw. genannt).

¹⁾ Alsberg, Am. Chemist 1871, 215.

Kapitel 6.

Fette und Öle in der Kosmetik

Von Prof. Dr. Adolf Jolles - Wien.

I.

Vegetabilische und animalische Fette.

Allgemeines und Zusammensetzung.

Mit dem Namen „Fette“ bezeichnet man in der Regel Verbindungen des Glycerins mit den höheren Fettsäuren, seltener auch gewisse Ester von höheren Alkoholen. Erstere werden wegen ihrer esterartigen Natur auch als Glycerinester bzw. Glyceride bezeichnet.

In der Natur finden sich die Fette meist im Gemisch mit freien Fettsäuren, Glyceriden von flüchtigen Fettsäuren, sowie mit höheren Alkoholen vor und enthalten oft charakteristische Riech- und Farbstoffe neben geringen Mengen Eiweißkörpern und Zellulose¹⁾.

Nach ihrer Konsistenz unterscheidet man:

1. Flüssige Fette oder Öle und Trane,
2. Halbweiche Fette (Schmalze und Butterarten),
3. Feste Fette.

In reinem Zustand sind die Fette farblos, geruchlos, geschmacklos und neutral. Ihr spezifisches Gewicht ist kleiner als 1 und schwankt zwischen 0,875—0,970. Sie besitzen, soweit sie nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wie die Öle, flüssig sind, niedrige Schmelzpunkte und fühlen sich eigentümlich schlüpfrig „fettig“ an. In der Kälte werden die festen Fette härter und die meisten flüssigen Fette erstarren. Flüssige Fette ziehen sich leicht in die Poren trockener Körper; auf Papier gebracht erzeugen sie einen durchscheinenden Fleck „Fettfleck“, der sich weder durch Wasser noch durch Wärme entfernen läßt. Die Fette sind in Wasser so gut wie unlöslich, geben jedoch mitunter mit diesem Emulsionen.

Auch in kaltem Alkohol sind mit wenigen Ausnahmen die meisten Fette und Öle schwer löslich. Warmer Alkohol löst die flüssigen Fette leichter, beim Erkalten scheiden sich dieselben aber wieder aus. Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroläther, Benzin lösen fast alle Fette und Öle sehr leicht. Charakteristisch ist für alle Fette der Geruch, den sie beim Erhitzen entwickeln. Bis 250°C können sie zumeist ohne Veränderung erhitzt werden; auf höhere Temperaturen erhitzt, erleiden sie unter Bildung scharfer und unangenehm riechender Stoffe

¹⁾ Yssel de Schepper u. Geitel, Dinglers Journal 245, 295.

eine weitgehende Zersetzung. Nur unter Anwendung des Hochvakuums sind einzelne Fette unzersetzt destilliert worden. Durch Destillation von Fetten unter hohem Druck wurden Benzol, Toluol und Naphthene erhalten¹⁾. An der Luft und am Lichte verändern sich die Fette allmählich. Die sog. trocknenden Öle, wie Nußöl, Mohnöl, Leinöl usw. werden unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft dicker und trocknen schließlich ganz auf. Das Trocknen dieser Öle kann durch Zusatz bestimmter Metallverbindungen, wie Blei-, Kobalt-, Manganoxyde u. dgl. beschleunigt werden; s. Firnisse, Sikkative. Die nicht trocknenden Öle nehmen beim längeren Stehen am Licht und an der Luft einen unangenehmen Geruch und scharfen Geschmack an, werden auch konsistenter und reagieren auf Lackmus sauer; sie werden „ranzig“, wobei sich geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren, wie Butter- und Capronsäure bilden, während ihr Glyzeringehalt abnimmt und ein geringes Ansteigen ihres Gehaltes an freien nicht flüchtigen Fettsäuren stattfindet. Mitunter findet eine direkte Spaltung in Fettsäuren und Glyzerin statt. Über das Ranzigwerden von Fetten wurde eine große Anzahl von Untersuchungen durchgeführt²⁾ und wird als Ursache dieses Vorganges meist eine stattfindende Oxydation der Fette angenommen, die insbesondere durch direktes Sonnenlicht begünstigt wird. Der üble Geschmack und Geruch der ranzigen Fette soll durch entstandene aldehyd- sowie ketonartige Körper, mitunter auch durch flüchtige Ester verursacht werden. Feste Fette mit Ausnahme von Butter werden, wenn sie rein sind, im allgemeinen schwerer ranzig als Öle und halten sich um so besser, je weniger Olein und je mehr feste Glyzeride sie besitzen.

Verhalten der Fette und Öle gegen chemische Agentien:

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Fette und Öle unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von schwefeliger Säure.

Starke Salpetersäure zersetzt die Fette unter Entwicklung roter Dämpfe, verdünnte Salpetersäure wirkt in der Hitze oxydierend ein.

Salpetrige Säure wirkt verschieden. Nicht trocknende Öle werden durch sie fest-butterartig unter Bildung von Elain; die trocknenden Öle bleiben flüssig, werden aber selbst weiter verändert (Elaidinreaktion). Diese Reaktion dient zur Unterscheidung von trocknenden und nichttrocknenden Ölen.

Chlor und Brom geben mit Fetten und Ölen sowohl Substitutions- als auch Additionsprodukte.

Jod wird von ihnen nur schwer aufgenommen, leichter jedoch in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid (Hübelsche Jodzähl).

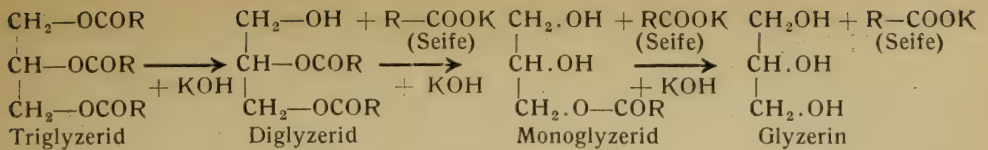
Durch Erhitzen der Fette mit Schwefel entstehen zähflüssige, braune, kautschukartige Massen.

Durch Einwirkung von Alkalien, Erhitzen mit Erdalkalien, Mineralsäuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure und aromatischen Sulfosäuren des Naphthalins, sowie durch gespannten Wasserdampf werden die Fette in Glyzerin und Fettsäuren bzw. fettsaure Salze (Seifen) zerlegt. Die Verseifung der Fette erfolgt zumeist stufenweise, d. h. das Triglyzerid wird zum Diglyzerid, dieses zum Monoglyzerid und letzteres schließlich in Glyzerin und Fettsäure zerlegt³⁾.

¹⁾ Neuberg, Biochem. Zeitschr. Bd. VII S. 199—212 und C. Engler u. Th. Lehmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897 S. 23, 65.

²⁾ A. Schmid, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1898 S. 301; E. Marx, Chem. Rev. über die Fett- u. Harz-Ind. 1898 S. 209; O. Nagel u. J. Klimont, Amer. chem. Journ. 1900 S. 23, 273; Scala, Chem.-Ztg. 1898 S. 466; C. Amthor, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899 S. 10; R. Reinmann, Centralbl. f. Bakteriöl. 1900 II S. 6, 131, 166, 209; A. C. Geitel, Journ. f. prakt. Chem. 1897 S. 417; Ritsert, Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette, Berlin 1890 u. a. m.

³⁾ Geitel, Journ. prakt. Chem. (2) Bd. LV S. 429; Lewkowitsch, Chem. Centralbl. 1899 Bd. I S. 469; Kiemann, Monatshefte f. Chem. 1906 S. 607, u. a. O.



Auch durch Hydrolyse tritt eine Spaltung der Fette ein, welcher Vorgang sich im kleinen Maßstabe beim Ranziditätsprozeß der Fette vollzieht, wobei noch die entstandenen Spaltungsprodukte durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Licht oxydiert und weiter zu flüchtigen Verbindungen niedriger Reihen abgebaut werden¹⁾. Fette mit ungesättigten Fettsäurekomponenten sind gegenüber dem Luftsauerstoff weniger widerstandsfähig als solche mit gesättigten. Eine Spaltung der Glyzeride in ihre Komponenten kann auch durch gewisse Bakterien z. B. Schimmelpilze stattfinden²⁾.

Auch durch Fermente ist es möglich Fette in ihre Bestandteile zu zerlegen; insbesondere Fermente aus pflanzlichen Produkten, wie solche des Rizinussamens sind imstande in Gegenwart genügender Mengen freier Säure Fette glatt zu spalten; durch Fermente gelingt es aber auch einen bloß teilweisen Abbau der Triglyzeride herbeizuführen³⁾. Auch im menschlichen und tierischen Körper sind fettspaltende (lipolytische) Fermente enthalten, welche andererseits aber auch Fett aus den Spaltstücken zu synthetisieren imstande sind⁴⁾. Diese Substanzen spielen daher beim Stoffwechsel im Organismus eine hervorragende Rolle.

Die Verwendung der Fette in der Kosmetik beruht auf ihren folgenden Eigenschaften:

Fette auf die Haut aufgetragen, machen dieselbe schlüpfrig, weich und geschmeidig. Besonders weiche oder flüssige Fette dringen leicht in die Poren der Oberhaut ein, machen dieselbe glänzend und heben eventuelle bestehende Feuchtigkeit und Sprödigkeit auf. Fette verhindern auch die Wasserabgabe durch die Haut (Verdunstung) und dienen so als Schutzmittel gegen äußere Einflüsse, wie Feuchtigkeit, Kälte usw. Fette, besonders die Öle, nehmen auch den mit Fett durchsetzten Schmutz der Haut auf und können so als Reinigungsmittel an Stelle von Waschungen verwendet werden. —

Ferner bilden die Fette ein wichtiges formgebendes Mittel für viele Medikamente in der Kosmetik und besitzen die wertvolle Eigenschaft, Wohlgerüche begierig aufzunehmen und festzuhalten. Fette dienen dazu, Reibungen von Hautpartien zu verhindern, sowie zur Befestigung von pulverförmigen Substanzen (Puder, Schminken) auf der Haut und zur Entfernung derselben (Abschminken). Auch Abreibungen des Körpers mit Fetten, besonders nach Bädern und Massage, sind zur Pflege einer schönen Haut zu empfehlen. Eine übertriebene Anwendung von Fetten kann aber zu Reizungen der Haut führen, insbesondere dann, wenn verdorbene ranzige Fette benützt werden. Auch bei sehr fettreicher Haut

¹⁾ Späth, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889 S. 491; Schmid, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1898 S. 30, 301; Amtor, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899 S. 10; Scala, Chem.-Ztg. 1898 S. 466 und Reinmann, Centralbl. f. Bakteriologie. 1900 Bd. II S. 6, 131, 166, 209.

²⁾ Reinmann, Centralbl. f. Bakteriologie. Bd. II Abt. 6 (1900); Rahn, Centralbl. f. Bakteriologie. Bd. II Abt. 15 S. 422—429; Duclaux, Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußmitteln 1900 S. 606, u. a. O.

³⁾ Green, Proc. Royal Soc. Bd. XLVIII S. 270 1890; Sigmund, Monatshefte Bd. IX S. 272; Sigmund, Monatshefte Bd. XIII S. 567; Connstein, Hoya, Wartenberg, Ber. Bd. XXXV S. 3988; Hoyer, Ber. Bd. XXXVII S. 1436.

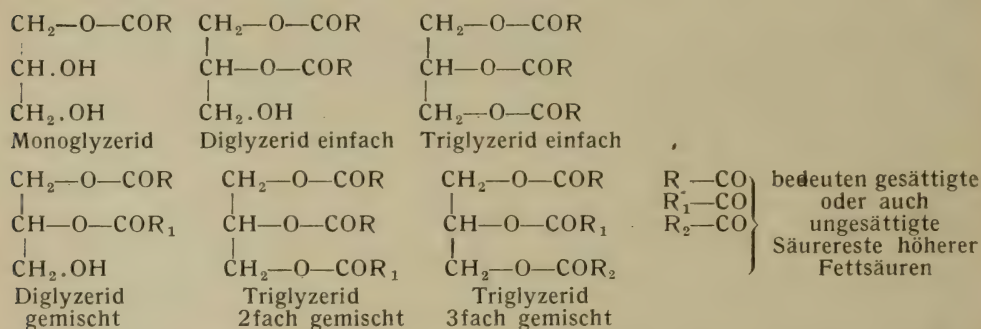
⁴⁾ Hanriot, Arch. de Physiol. Bd. XXX S. 797; N. Sieber, Zeitschr. physiol. Chem. Bd. LV 2. Heft S. 177; Loewenhardt, Amer. Journ. Physiol. Bd. VI S. 331; Neuberg, Biochem. Zeitschr. Bd. I Heft 4.

und starker Comedonenbildung ist die Verwendung von Fetten eher schädlich als von Nutzen.

Als Basis sämtlicher Fette ist das Glycerin zu betrachten. 1779 von Scheele

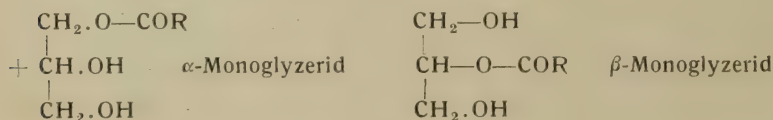
entdeckt, wurde seine endgültige Formel als dreiwertiger Alkohol $\text{CH}_2\text{—OH}$ von

Erlenmeyer aufgestellt. Seine synthetische Herstellung aus den Elementen gelang Friedel und Silva. Die Hydroxylwasserstoffatome im Glycerin sind einerseits durch Metalle, andererseits durch Säurereste ersetzbar. In den Glyceriden sind die Hydroxylwasserstoffatome durch Säurereste höherer Fettsäuren ersetzt. Je nachdem ein, zwei oder alle drei Hydroxylwasserstoffatome im Glycerin durch Fettsäurereste ersetzt sind, unterscheidet man Mono-, Di- und Triglyceride. Die Di- und Triglyceride können wieder, je nachdem sie zwei bzw. drei gleiche oder unter sich verschiedene Säurereste enthalten einfache oder gemischte Glyceride sein. Z. B.:

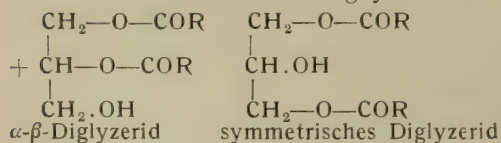


Monoglyceride wurden bisher in der Natur nicht gefunden und sind nur als Zwischenprodukte für die Synthese der Di- und Triglyceride von Bedeutung.

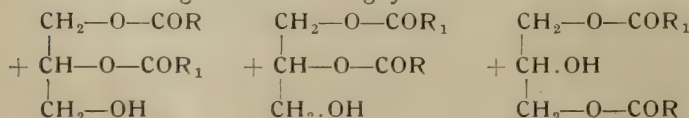
Sowohl bei Mono- als auch Di- und Triglyceriden kommen zahlreiche Isomerien vor, je nachdem die Fettsäurereste verschiedene Stellungen dem Glycerinmolekül gegenüber einnehmen, z. B.: Isomere Monoglyceride.



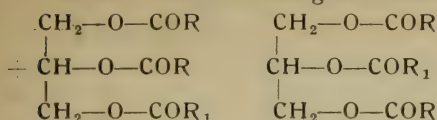
Isomere einfache Diglyceride:



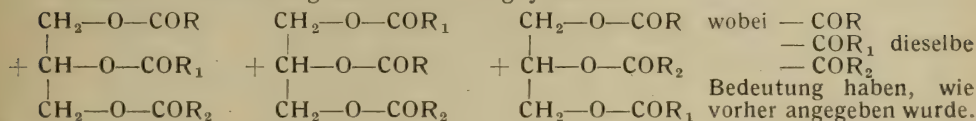
Isomere gemischte Diglyceride:



Isomere zweifach gemischte Triglyzeride:



Isomere dreifach gemischte Triglyzeride:



Die mit + bezeichneten Mono-, Di- und Triglyzeride enthalten sämtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und existieren daher auch in zwei optisch aktiven Formen d- und l-Verbindung, so wie in einer racemischen, optisch inaktiven Form der beiden optisch Isomeren.

Eine große Anzahl der eben angeführten Glyzeride wurden bereits auf synthetischem Wege hergestellt¹⁾.

Von Fettsäuren kommen in den Glyzeriden der natürlichen Fette und Öle vor:

- I. Gesättigte Fettsäuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
- II. Ungesättigte Fettsäuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$
- III. Ungesättigte Fettsäuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$
- IV. Ungesättigte Fettsäuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$
- V. Gesättigte Oxyfettsäuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$
- VI. Ungesättigte Oxyfettsäuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$.

Gesättigte Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

In den meisten Fetten finden sich nur normale gesättigte Fettsäuren mit unverzweigter Kohlenstoffkette, und von diesen wieder fast ausschließlich jene mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome; die ungeraden und unverzweigten Glieder der Fettsäurereihe, sowie optisch aktive Fettsäuren kommen vorgebildet in natürlichen Fetten nicht vor, sind aber des öfteren als Zersetzungsprodukte in den Fetten nachgewiesen worden.

a) Normale Reihe mit gerader Kette.

| | | | | |
|---------------|--|---------|--------------|--|
| Buttersäure | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | flüssig | Sdp. 162°; | in Kuhbutter und Schweiß. |
| Capronsäure | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ | " | 205°; | in Kuhbutter. |
| Caprylsäure | $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ | fest | Schmp. 16,5° | Spd. 236—237°; in Kuhbutter u. Kokosfett. |
| Caprinsäure | $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ | " | 31° | Sdp./b. 100 mm 200°; in Kuhbutter und Kokosfett. |
| Laurinsäure | $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ | " | 43,6° | Sdp./100 mm 225°; im Kokosöl, Walrat. |
| Myristinsäure | $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ | " | 53,8° | Sdp./100 mm 250,5°; im Muskat, Kokos. |
| Palmitinsäure | $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ | " | 62,6° | Sdp./100 mm 268,5°; in allen tierischen Fetten und bes. im Palmöl. |
| Stearinsäure | $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ | " | 69,3° | Sdp./100 mm 291°; in fast allen Fetten. |
| Arachinsäure | $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ | " | 77° | — in der Butter u. Erdnuß. |

b) Isomere Reihe mit verzweigter Kette (in der Natur vorkommend).

| | | | | |
|--------------------|--|---------|-------------------|-----------------------------|
| Isobuttersäure | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | flüssig | Sdp. 154—156°; | in Sesamölen. |
| Isovaleriansäure | $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ | " | Sdp. 174°; | in Tranen. |
| Isobutylessigsäure | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ | " | Sdp./200 mm 200°; | in Kuhbutter und Kokosfett. |
| ? Heptadecylsäure | $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ | " | — | im Schweinefett. |

¹⁾ Guth, Chem. Zentralbl. 1903 Bd. I S. 133; Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXXVI S. 4339 (1903); Grün u. Weyrauch, Ber. XLIII S. 1288—91; Grün,

Ungesättigte Fettsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (Ölsäurereihe).

Die ungesättigten Fettsäuren sind im Fett der Landtiere und in den Pflanzen besonders als Ölsäure sehr verbreitet. Diese ungesättigten Fettsäuren besitzen im allgemeinen eine sehr geringe chemische Stabilität; sie werden von Oxydationsmitteln leichter als die gesättigten Säuren angegriffen, wobei sich Aldehyde und flüchtige niedere Fettsäuren bilden, die oft übelriechende und scharf schmeckende Substanzen vorstellen. Infolge der Doppelbildungen, welche die ungesättigten Säuren enthalten, nehmen sie Halogene, Sauerstoff und Wasserstoff unter Bildung gesättigter Verbindungen auf. Durch die Doppelbildung wird auch das Vorkommen von Stereoisomerie bedingt, z. B.:

$C_8H_{17}-CH$ Ölsäure stereoisomer mit $C_8H_{17}-CH$ Elaidinsäure



Die Anzahl der Doppelbindung wird durch die quantitative Bestimmung des addierten Halogens ermittelt, während die Ermittlung des Ortes der Doppelbindung nur sehr umständlich bestimmt werden kann. Durch Behandlung mit Ozon werden die ungesättigten Fettsäuren auf einfache Weise abgebaut¹⁾. In diese Reihe gehören folgende Säuren:

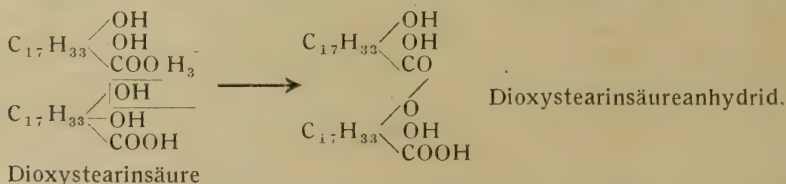
| | | | | |
|----------------|-------------------|---------|-----------|---|
| Tiglinsäure | $C_5H_8O_2$ | fest | F. 64,5° | im Krotonöl. |
| Undekylensäure | $C_{11}H_{20}O_2$ | " | F. 24,5° | im Rizinusöl. |
| ? Hypogäasäure | $C_{16}H_{30}O_2$ | " | F. 33° | im Erdnußöl. |
| ? Phytölsäure | $C_{16}H_{30}O_2$ | " | F. 30° | im Walrat. |
| Ölsäure | $C_{18}H_{34}O_2$ | flüssig | F. 14° | Sdp./100 mm. 286° fast in allen Fetten. |
| Rapinsäure | $C_{18}H_{34}O_2$ | " | " | im Rüböl. |
| Erucasäure | $C_{22}H_{42}O_2$ | fest | F. 33—34° | im Rüböl. |

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. (Linolsäurereihe) und $C_nH_{2n-6}O_2$ (Linolensäurereihe).

| | | | |
|------------------------------|-------------------|---------|---------------------------------------|
| Linolsäure | $C_{18}H_{32}O_2$ | flüssig | in Leinöl und allen trocknenden Ölen. |
| Hanfölsäure | $C_{18}H_{32}O_2$ | " | im Hanföl und Olivenöl. |
| Linolen- und Isolinolensäure | $C_{18}H_{30}O_2$ | flüssig | |
| Jecorinsäure (?) | $C_{18}H_{30}O_2$ | " | in Fischtranen |

Gesättigte Oxyfettsäuren $C_nH_{2n}O_3$ und ungesättigte Oxyfettsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

In den Nahrungsfetten kommen Oxyfettsäuren primär nicht vor, wohl aber in anderen Fettsubstanzen. Die Oxyfettsäuren mit hohem Molekulargewicht bilden beim Erhitzen für sich leicht innere anhydridartige Ester, Laktone z. B.:



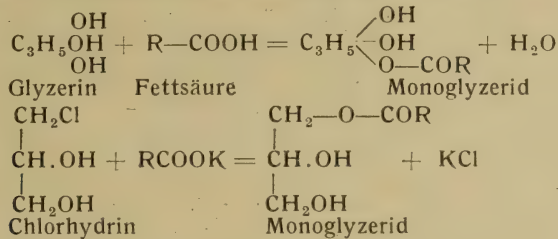
| | | | | |
|---------------------|-------------------|------|-------------|---------------|
| Lanopalminsäure (?) | $C_{16}H_{32}O_3$ | fest | F. 87—88° | im Wölfett. |
| Dioxystearinsäure | $C_{18}H_{36}O_4$ | " | F. 141—143° | im Rizinusöl. |
| Lanocerinsäure | $C_{30}H_{60}O_4$ | " | F. 104—105° | im Wölfett. |
| Rizinolsäure | $C_{18}H_{34}O_3$ | " | F. 16—17° | im Rizinusöl. |

Ber. XXXVIII S. 2284 (1904); Berthelot, Ann. chim. (3) XLI S. 216 (1854); Grün u. Skopnik, Diss. Zürich 1909; Hundeshagen, J. f. pr. Chem. (2) XXVIII S. 219 (1883); Belucei, Chem. Zentrabl. 1911 I S. 1349, u. a. O.

¹⁾ Harries u. Thiema, Ann. Bd. CCCXLIII (1905) S. 333, 354; Ber. Bd. XXXIX S. 2844 (1906); Harries, Ber. Bd. XXXIX S. 3728 (1906) und Ber. Bd. XXXIX S. 3732 (1906).

In den natürlichen Fetten finden sich vielfach nur „gemischte“ Glyceride vor, d. h. solche, wo ein Glycerinmolekül mit 2 oder 3 verschiedenen Fettsäuremolekülen gepaart ist¹⁾; die Isolierung dieser Glyceride bereitet meist große Schwierigkeiten, da sie sehr schwer zu reinigen sind.

Eine große Anzahl von Glyceriden wurde bereits auf synthetischem Wege hergestellt. Die hierzu verwendeten Methoden beruhen auf der Bildung von Estern durch Erhitzen von Glycerin und Fettsäuren für sich, oder unter Zusatz wasserabsaltender bzw. reaktionsfördernder Mittel. Auch durch Einwirkung von fettsauren Salzen auf Chlorhydrine entstehen Glyceride, sowie durch den Abbau höherer Glyceride mittels der schwefelsauren Verseifung²⁾.



Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Glyzeride sind:

- a) Diglyzeride: Dierucin: $C_{47}H_{88}O_5$ F. 47° im Rüböl.
b) einfache gesättigte Triglyzeride:
Triacetin (Acetin): $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$, Sdp. $258-259^{\circ}$ in kleiner Menge in verschiedenen Fetten.
Tributyryn (Butyryn): $C_3H_5(OC_4H_7O)_3$, Sdp. 285° aus der Kuhbutter.
Trilaurin: $C_3H_5(OC_{12}H_{23}O)_3$, F. $46,4^{\circ}$ im Lorbeeröl und Kokosfett.
Tripalmitin: $C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$, F. $65,1^{\circ}$ im Palmöl und Rindsfett.
Tristearin: $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$, F. $71,6^{\circ}$ Hauptbestandteile der meisten festen animalischen Fette.
c) einfache ungesättigte Triglyzeride:
Triolein: $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$ flüssig, Hauptbestandteil der meisten fetten Öle, in geringen Mengen auch in festen Fetten.
Triricinolein: $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O_2)_3$ flüssig, im Rizinusöl.
d) gemischte Triglyzeride:
Palmo-distearin: $C_3H_5 \begin{cases} OC_{16}H_{31}O \\ (OC_{18}H_{35}O)_2 \end{cases}$ F. $62,5^{\circ}$ im Rinds- und Hammeltalg.
Stearo-dipalmitin: $C_3H_5 \begin{cases} OC_{18}H_{35}O \\ (OC_{16}H_{31}O)_2 \end{cases}$ F. 55° im Hammeltalg.
Oleo-dipalmitin: $C_3H_5 \begin{cases} OC_{16}H_{33}O \\ (OC_{16}H_{31}O)_2 \end{cases}$ F. 42° im Gänsefett.
Oleo-distearin: $C_3H_5 \begin{cases} OC_{18}H_{33}O \\ (OC_{18}H_{35}O)_2 \end{cases}$ F. 44° im Kakaofett und Kokaobutter.
Oleo-butyro-palmitin: $C_3H_5 \begin{cases} OC_{18}H_{33}O \\ OC_4H_7O \\ OC_{16}H_{31}O \end{cases}$ aus Butter.
Oleo-palmito-stearin: $C_3H_5 \begin{cases} OC_{16}H_{31}O \\ OC_{18}H_{35}O \end{cases}$ F. 42° aus Hammeltalg.

Gewinnung der Fette und Öle.

Die festen animalischen Fette, z. B. Talg, Schweinefett usw. werden durch Ausschmelzen aus dem einschließenden Bindegewebe gewonnen. Die betreffenden

¹⁾ Holde u. Stange, Ber. Bd. XXXIX S. 2402—2408 und Bd. XXXV S. 4306—4310.
Hansen, Archiv f. Hygiene Bd. XLII S. 1—15.

²⁾ Guth, Chem. Zentrbl. 1903 Bd. I S. 133; Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXXVI (1903) S. 4339; Grün u. Theimer, Ber. XL (1907) S. 1792; Grün u. Weyrauch, Ber. XLIII S. 1288—91; Berthelot, Ann. Chim. (3) Bd. XLI (1854) S. 216; Grün, Ber. XXXVIII (1905) S. 2284, u. a. mehr.

Rohmaterialien werden zerkleinert und entweder durch trockenes Schmelzen oder durch Ausschmelzen mit gespanntem Dampf behandelt, wobei die Ausschmelztemperatur möglichst niedrig zu halten ist, um nicht die Fette durch Zersetzungsprodukte der Bindegewebe zu verunreinigen. Man schöpft dann die Fette von der wässrigen Flüssigkeit ab und reinigt sie durch Umschmelzen mit Salzwasser oder verdünnter Schwefelsäure.

Die vegetabilischen fetten Öle werden in der Regel aus den Pflanzensamen durch Auspressen gewonnen, nachdem dieselben vorher auf Stampfwerken, Walzenstühlen oder Kollergängen entsprechend zerkleinert worden sind. Man preßt dann das Gut warm oder kalt bei 150—200 Atm. zwischen Wolltüchern hydraulisch aus. Das erhaltene Rohöl wird durch Beutel filtriert und durch Behandlung mit 1—2% konzentrierter Schwefelsäure raffiniert. Die bei der Pressung zurückbleibenden Ölkuchen enthalten noch ca. 7% Öl, und werden entweder als Viehfutter verwertet oder weiter durch Extraktion mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff entfettet. Man wendet entweder die kalte Extraktion oder die Dampfextraktion an, je nachdem man die kalte Extraktionsflüssigkeit oder dampfförmiges Lösungsmittel auf die Rohprodukte einwirken läßt. Am gebräuchlichsten ist die warme Extraktion mit Benzin. Die durch Extraktion erhaltenen Fette und Öle sind meistens unreiner, wie die durch Auspressen gewonnenen. Übelriechende Stoffe entfernt man aus den Ölen durch Behandlung mit Sodaugen oder Wasserdampf. Viele Fette und Öle werden auch gebleicht. Das Bleichen der Öle erfolgt entweder durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, oft auch bloß durch Einwirkenlassen von Luft und Sonnenlicht, und endlich durch Behandlung mit Bleich- oder Fullerde (Floridaerde), einem Aluminiummagnesiumhydrosilikat.

Prüfung der Fette und Öle.

Zur Prüfung der Fette auf ihre Reinheit und Abstammung, sowie zu ihrer Unterscheidung dient die Ermittlung ihrer physikalischen und chemischen Konstanten und die quantitative Bestimmung ihrer Bestandteile.

Konsistenz und Viskosität. Die Konsistenz der festen Fette wird mittels eigener Vorrichtungen bestimmt, welche darauf beruhen, daß Gegenstände unter einer bestimmten Belastung innerhalb einer gewissen Zeit bis zu einer bestimmten Tiefe in die Fettschicht eindringen¹⁾. Die Viskosität oder Zähflüssigkeit von flüssigen Fetten (Ölen) wird mit dem Viskosimeter bestimmt. Man läßt gleiche Volumina des zu untersuchenden Öles und Wasser nacheinander bei gleicher Temperatur (meist 20° C) durch eine enge Öffnung ausfließen und mißt die hierfür nötigen Zeiten. Jener Wert, den man erhält, wenn man die Auslaufzeit des Öles durch die des Wassers dividiert, heißt spezifische Viskosität oder Viskositätsgrad. Die gebräuchlichsten Viskosimeter sind die von C. Engler und Lamansky-Nobel²⁾.

Farbe. Die Fette und Öle sind meist weißlich-gelblich gefärbt. Die Färbungen lassen sich mit Hilfe des Spektroskopes oft gut unterscheiden. Nach Darmer geben Oliven-, Hanf- und Nußöl charakteristische Spektren, während Rizinus-, Mandel- und Schmalzöl keine charakteristischen Spektren liefern; Rüböl, Leinöl usw. absorbieren die wirksamen Strahlen des Spektrums.

Die mikroskopische Prüfung dient zur Unterscheidung von festen Fetten

¹⁾ Kibling, Chem. Ztg. 15 1891 S. 298.

²⁾ C. Engler, Chem. Ztg. 9 S. 189 und Zeitschr. f. ang. Chem. 1892 S. 725; R. Wischni, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897, S. 75 u. 89.

und zur Erkennung von Verfälschungen, z. B. geben Butterfett, Rindertalg, Schweinefett beim Verdunsten ihrer Lösungen in Äther, Chloroform oder Petroleumäther charakteristische Kristallisationen¹⁾.

Spezifisches Gewicht. Die Bestimmung bei Ölen erfolgt zumeist mittels Pyknometer oder der Westphalschen Wage, mitunter auch mit dem Aräometer. Feste Fette werden in geschmolzenem Zustande in das Pyknometer gebracht, oder nach der Dichte der Schwimmethode in Weingeist bestimmt²⁾.

Schmelz- und Erstarrungspunkt. Das Schmelzen der Fette tritt nur selten scharf ein, sondern erfolgt meistens während eines größeren oder kleineren Temperaturintervalles, wobei nach und nach Verflüssigung unter gleichzeitiger Aufhellung der Fettmasse eintritt. Als Schmelzpunkt wird in der Regel jene Temperatur bezeichnet, bei welcher das geschmolzene Fett eben vollständig durchsichtig geworden ist. Durch öfteres Umschmelzen verändern die Fette ihren ursprünglichen Schmelzpunkt. Erstarrungspunkt der Fette ist jene Temperatur, bei welcher dieselben nach dem Abkühlen fest werden, wobei die Temperatur eine Zeitlang konstant bleibt. Beide Konstanten der Fette und Öle werden nach verschiedenen Methoden und mit verschiedenen Apparaten ermittelt. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes bei Ölen erfolgt durch Einstellen derselben in eine Kältemischung. Schmelzpunktsbestimmungsapparate nach Pohl³⁾, Olberg⁴⁾; Erstarrungspunktsbestimmungsapparate von Finkener⁵⁾, Wolfbauer⁶⁾.

Lichtbrechungsvermögen der Fette. Die Bestimmung des Brechungsexponenten wird speziell bei der Prüfung von Butterfett und Schweinefett auf Verfälschungen vorgenommen; auch bei den übrigen Fetten ergibt sie gute Anhaltspunkte für deren Reinheit. Die Bestimmung erfolgt mit den Refraktometern nach Abbé, Zeiß, Pulfrich, oder dem Oleorefraktometer von Omagat und Jean.

Optisches Drehungsvermögen. Die optische Aktivität der Fette und Öle ist meist eine sehr geringe und wird nur selten bestimmt. Die Ermittlung erfolgt mit den üblichen Polarimetern nach Schmidt-Haensch und Laurent.

Elektrische Leitfähigkeit. Durch Messung derselben kann ein Schluß auf die Reinheit der Öle gezogen werden. Beim Ranzigwerden der Öle findet eine geringe Zunahme ihrer Leitfähigkeit statt. Die Ermittlung dieser Konstante erfolgt im „Diagometer“ von Palmieri⁷⁾.

Die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur⁸⁾ der Fette in 90%igem Alkohol bei 15,5° C, sowie die Ermittlung der Verbrennungswärme⁹⁾ und des kapillarimetrischen Verhaltens¹⁰⁾ können jedenfalls zur Prüfung der Fette auf Reinheit herangezogen werden.

Die Elementaranalyse der Fette gibt über deren Zusammensetzung nur geringen Aufschluß, da die Glyzeride der Fette nahezu dieselbe Zusammensetzung aufweisen z. B.:

¹⁾ Long, Bull. of the Chicago Ass. of Sciences 1885 I Nr. VII.

²⁾ Hager, Pharm. Centralhalle 20 S. 132; Dieterich, Helfenberger Annalen 1886.

³⁾ Wiener Akademie-Berichte 6 S. 587.

⁴⁾ Repert. d. analyt. Chem. 1886 S. 95.

⁵⁾ Mitt. d. Königl. techn. Vers.-Anstalten in Berlin 1889 7 S. 24, u. Chem. Ztg. 1896 S. 132.

⁶⁾ Mitt. d. k. k. techn. Gew.-Mus. in Wien 1894 S. 57.

⁷⁾ Chem. Ztg. Rep. 6 S. 1157.

⁸⁾ Crismer, Bullet. de l'Assoc. Belge des Chimistes 1895 S. 145; 1896 S. 359; 1897 S. 312.

⁹⁾ Marpmann u. H. C. Shermann, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901 S. 65.

¹⁰⁾ F. Goppelsroeder, Kapillaranalyse S. 83, Basel 1901.

| | Palmitin | Stearin | Olein |
|---|-------------------|--------------------|--------------------|
| | $C_{51}H_{99}O_6$ | $C_{57}H_{105}O_6$ | $C_{57}H_{104}O_6$ |
| C | 75,93% | 76,85% | 77,38% |
| H | 12,16% | 12,36% | 11,76% |
| O | 11,91% | 10,79% | 10,86% |

Nur die Glyzeride der Oxyfettsäuren zeigen größere Unterschiede.

Einen näheren Aufschluß über die quantitative Zusammensetzung von Fetten und deren Mischungen erhält man durch die Bestimmung ihrer chemischen Konstanten und zwar:

Die Säurezahl¹⁾ ist das Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren. Sie gibt die Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten oder die Anzahl Milligramme Kalihydrat für 1 g Fett an, welche zur Neutralisation der in einem Fette befindlichen freien Fettsäuren notwendig ist. Zu ihrer Bestimmung wird das in neutralem Alkohol, Ätheralkohol oder in einer Mischung von Äthyl- und Amylalkohol 1:2 gelöste Fett unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit wäßriger oder alkoholischer $\frac{1}{10}$ Normallauge titriert.

Die Verseifungs- oder Köttstdorfersche Zahl²⁾ gibt an, wie viele Milligramme Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g des Fettes erforderlich sind, d. i. die zur Verseifung des Fettes nötige Kalihydratmenge in Zehntelprozenten. Zu ihrer Bestimmung wird das Fett mit einer gemessenen überschüssigen Menge alkoholischer Kalilauge vom bekannten Gehalte auf dem Wasserbade durch 15—30 Minuten unter gelindem Sieden verseift, und nach Zusatz von Phenolphthalein die unverbrauchte Menge an Kalilauge durch Titration mit $\frac{1}{2}$ Normal-salzsäure zurückgemessen. Der Gehalt der alkoholischen Kalilauge ist vor jeder Bestimmung neu zu ermitteln. Die Differenz zwischen der angewandten und der durch Zurücktitrieren gefundenen Anzahl Milligramme Kalihydrat wird auf 1 g Fett umgerechnet.

Die Ätherzahl gibt die Anzahl der Milligramme Ätzkali an, welche zur Verseifung der neutralen Ester in 1 g des Fettes nötig sind. Bei Fetten, welche freie Fettsäuren enthalten, kann die Verseifungszahl auch als die Summe der Säure- und der Ätherzahl betrachtet werden. Die Ätherzahl wird entweder indirekt aus der Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl gefunden, oder direkt bestimmt, indem man von der zur Ermittlung der Säurezahl mit Kalilauge neutralisierten Probe die Verseifungszahl bestimmt.

Die Reichert-Meißlsche Zahl³⁾ gibt die Anzahl der Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge an, welche zur Neutralisation der leicht flüchtigen Fettsäuren von 5 g Fett erforderlich sind. Das Fett wird zunächst mit festem Ätzkali und Alkohol auf dem Wasserbad verseift und der Alkohol dann vollständig abgedunstet. Der erhaltene Seifenbrei wird sodann in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) versetzt und destilliert; schließlich wird das erhaltene Destillat nach Zusatz von Phenolphthalein oder Lackmus mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali bis zur neutralen Reaktion titriert. Das erhaltene Resultat ist auf 5 g Fett zu beziehen. Die Verseifung des Fettes kann auch durch konzentrierte Schwefelsäure (Kreiß, Pinette⁴⁾ und Bunte⁵⁾, sowie mit einem Gemisch von Glycerin und Natronlauge durchgeführt werden (Leffmann und Beam⁶⁾).

¹⁾ Merz, Zeitschr. f. analyt. Chemie 17 S. 390.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 21 S. 394.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 18 S. 68; Siegfeld, Chem. Ztg. 1898 S. 738.

⁴⁾ Chem. Ztg. 1892 16 S. 1394.

⁵⁾ Chem. Ztg. 1894 18 S. 204.

⁶⁾ Analyst. 1891 S. 153; Journ. Amer. Chem. Soc. 1894 16 S. 673; Analyst. 1896 S. 251.

Die Hehnersche Zahl¹⁾ gibt die Menge der unlöslichen Fettsäuren an, welche in 100 Teilen Fett enthalten sind. Zu ihrer Bestimmung wird eine bestimmte Menge Fett mit Alkohol und festem Ätzalkali wie üblich verseift, die klare Seifenlösung bis zur Syrupdicke eingedampft, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden sodann auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser säurefrei gewaschen und samt dem Filter durch 2—2½ Stunden bei 100° C getrocknet und gewogen, und die gefundene Menge auf 100 g Fett bezogen. Die Hehnersche Zahl liegt bei den meisten Fetten zwischen 95 und 97, ausgenommen Butter, bei der sie 87,5 beträgt, und Kokosfett.

Die Azetylzahl der Fettsäuren gibt die Anzahl der Milligramme Ätzkali an, welche zur Neutralisation der aus einem Gramme der azetylierten Fettsäuren durch Verseifung erhaltenen Essigsäure notwendig ist. Diese Zahl bestimmt den Hydroxylgehalt und gibt sohin ein Maß für den Gehalt eines Fettes, Fettgemisches, oder Fettbestandteiles an Oxyfettsäuren oder Fettalkoholen. Die durch Abscheidung aus dem Fett gewonnenen nicht flüchtigen Fettsäuren, werden durch Kochen mit Essigsäureanhydrid azetyliert, dann in Wasser gegossen und ½ Stunde lang unter Einleiten von Kohlensäure (wegen Siedeverzug) gekocht. Man wäscht nochmals durch Abziehen mit heißem Wasser zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure und filtriert die azetylierten Fettsäuren ab, und bestimmt von diesen Azetylsäurezahl und Azetylzahl analog wie man in Fetten Säure- und Ätherzahl ermittelt. Die Summe von Azetylsäurezahl und Azetylzahl ist die Azetylverseifungszahl. Ist die Azetylzahl 0, so enthält das Fett keine Oxyfettsäuren²⁾.

Nach Lewkowitsch soll die Azetylzahl des Fettes direkt bestimmt werden³⁾.

Die Jodzahl gibt an, wie viel Prozente Jod ein Fett aufzunehmen vermag, und bildet ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren, z. B. nehmen ein Mol. Ölsäure und deren Homologe 2 Atome, Linolsäure 4 Atome, Linoleinsäure 6 Atome Halogen (Jod, Brom oder Chlor) auf.

Die Bestimmung der Jodzahl erfolgt zumeist nach der Methode von Hübl⁴⁾. Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur träge auf Fette ein, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid reagiert es jedoch mit den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyzeriden quantitativ.

Das zu untersuchende Fett wird in Chloroform gelöst und mit einer gemessenen Menge alkoholischer mit Quecksilberchlorid versetzten Jodlösung (Hübelsche Jodlösung) zusammengebracht und 4—6 Stunden stehen gelassen. Man setzt dann überschüssige Jodkaliumlösung 1 : 10 hinzu und bestimmt den Rest an nicht verbrauchtem Jod durch Titration mit einer $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung. Parallel wird auch in einer blinden Probe ohne Fett der Titer der alkoholischen Jodlösung ermittelt. Die aufgenommene Jodmenge wird in Prozenten des angewandten Fettes ausgedrückt. Trocknende Öle geben stets höhere Jodzahlen als nicht trocknende.

Bei Fetten oder Fettgemischen, welche keine fremden Bestandteile, wie Wachs, Harz, Mineralöle, Paraffin usw. enthalten, werden zumeist nur folgende Bestimmungen durchgeführt.

Freie Fettsäuren, Neutralfett, ev. mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren, Diglyzeride, Nichtflüchtige und flüchtige Fettsäuren, flüssige und feste Fettsäuren, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, ungesättigte Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Laktone, Glyzerine und Fettalkohole. Nähere Angaben über die Durchführung

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 16 S. 195.

²⁾ Benedikt-Ulzer, Monatshefte f. Chemie VIII S. 40.

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1897 S. 503.

⁴⁾ Dingler, Polyt. Journal 253, 281.

dieser Bestimmungen sind in den Spezialwerken über Untersuchung von Fetten, Ölen usw. enthalten¹⁾.

Mechanische Verunreinigungen der Fette können durch Umschmelzen und Filtrieren derselben leicht entfernt werden. Als absichtliche Beimengungen bei Fetten kommen in Betracht: Paraffin, Ceresin, Mineralöle, Teeröle, Harz und Harzöle, sowie Wachsarten.

Von den angeführten Substanzen ist nur Harz fast vollständig verseifbar; Wachsarten sind es meist nur teilweise, da sie beträchtliche Mengen unverseifbarer Alkohole enthalten, Paraffin, Ceresin und Mineralöle sowie die Teeröle sind vollständig unverseifbar. Einige natürliche Fette enthalten aber selbst schon geringe Mengen unverseifbarer Bestandteile. Die Bestimmung der unverseifbaren Beimengungen im Fett erfolgt durch Verseifen des Fettes mit alkoholischer Ätzkalilauge, wobei das Unverseifbare unlöslich zurückbleibt. Dieses wird entweder direkt abgeschieden, oder durch Ausschütteln mit Petroläther von der Seifenlösung getrennt; schließlich kann man auch das Gemisch von Seife und Unverseifbarem zur Trockene eindampfen und den Trockenrückstand im Extraktionsapparat mit Petroläther extrahieren²⁾.

Sind die unverseifbaren Bestandteile eines Fettes flüssig, so können sie Mineral-, Harz- oder Teeröle sein. Sind sie fest, so ist auf Ceresin, Paraffin, seltener aber auf feste Fettalkohole und Cholesterine Rücksicht zu nehmen. Mineralöle, Harz- und Teeröle unterscheiden sich durch ihren Geruch sowie durch ihre verschiedenen spezifischen Gewichte.

Mineralöle (schwere) 0,850—0,920.

Harzöle 0,960—1,000.

Teeröle über 1,010.

Harz- und Mineralöle zeigen meist eigentümliche Fluoreszenz, Harzöl gibt beim Behandeln mit Essigsäure Anhydrid und Schwefelsäure eine intensiv violettrote Färbung, die in braun übergeht (Lieberman-Storch-Morawski-Reaktion)³⁾.

Harzöl ist auch optisch aktiv und dreht die Polarisationssebene nach rechts. Die Teeröle bestehen hauptsächlich aus flüssigen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, besitzen ein hohes spezifisches Gewicht und erwärmen sich beim Behandeln mit Salpetersäure ($s = 1,45$) sehr stark.

Ceresin, Paraffin sind leicht durch ihre Schmelzpunkte und Unlöslichkeit in Alkohol zu erkennen. Die höheren Fettalkohole, wie Cerylalkohol, Cetylalkohol und Myricylalkohol sowie die Cholesterine sind in warmem Alkohol löslich. Erstere bleiben nach dem Erkalten in Alkohol gelöst, während die Cholesterine sich als Kristallbrei abscheiden. Die Cholesterine besitzen auch bedeutend höhere Schmelzpunkte ($132—146^{\circ}$ C) und geben mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt eine rötlichbraune in Blau und Grün übergehende Farbenreaktion. Ein Nachweis von Harz (Kolophonium), welches ebenfalls verseifbar ist, kann durch Behandlung der Fette mit Weingeist oder wässriger alkoholischer Sodalösung erfolgen, welche Agentien Harz zu lösen imstande sind. Man kann auch das Harz-Fettgemisch verseifen und die Fettsäuren zusammen mit den Harzsäuren abscheiden, und letztere durch Alkohol von den Fettsäuren abtrennen; besser noch ist die Trennung der Harzsäuren von den Fettsäuren nach Twitchell⁴⁾, welche auf

¹⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl. 1908 S. 162ff.

²⁾ Vgl. Benedikt Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1908, 5. Aufl. S. 217.

³⁾ Ber. d. österr. Gesellsch. z. Förderung d. chem. Ind. 1887, S. 93; Mitt. d. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891 S. 804.

der Veresterung der Fettsäuren mit Alkohol und Salzsäuregas beruht, welche Reagentien aber auf die Harzsäuren nicht einwirken.

Vegetabilische Öle und Fette.

Hanföl (*Oleum cannabis*). Wird aus dem Samen des Hanfes *Cannabis sativa* durch Auspressen gewonnen. Hellgrünes, leicht trocknendes, mit der Zeit sich braungelb färbendes Öl von eigentümlichem Geruch. Spezifisches Gewicht (15° C) = 0,9250 bis 0,9280, Erstarrungspunkt —27° C, Verseifungszahl 192—195, Jodzahl (Hübl) = 143, Temperaturerhöhung nach Maumené mit konzentrierter Schwefelsäure 98° C. Das Öl enthält neben Triglyzeriden der Stearin- und Palmitinsäure vornehmlich Linolsäure, neben wenig Linolen- und Isolinolensäure.

Es wird bei der Herstellung von kosmetischen Seifen (grünen Seifen) verwendet.

Cottonöl (Baumwollsaamenöl). *Oleum Gossypii*. Stammt aus dem Samen der verschiedenen in Nordamerika, Indien und Ägypten gebauten Arten der Baumwollstaude *Gossypium herbaceum*.

Das rohe, dunkelbraune Öl wird durch Behandlung mit Natronlauge von dem braunen Farbstoff und den freien Fettsäuren gereinigt; das reine Öl ist strohgelb, neutral und fast geschmacklos. Das Öl scheidet bei gewöhnlicher Temperatur bereits reichliche Mengen Stearin ab (Cottonstearin), von welchem es durch Abpressen befreit werden kann. Cottonöl ist ein schwach trocknendes Öl und enthält die Triglyzeride der Palmitin-, Öl- und Linolsäure und geringe Mengen Oxyfettsäuren.

Spezifisches Gewicht (15° C) = 0,922—0,930, Erstarrungspunkt —12° C, Verseifungszahl 191—197, Jodzahl (Hübl) 106. Cottonöl unterscheidet sich von vielen anderen Ölen durch den hohen Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren; das Öl zeigt auch charakteristische Farbenreaktionen. Beim Schütteln mit Salpetersäure ($D = 1,375$) entsteht eine kaffeebraune Färbung. Beim Erhitzen mit Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1% Schwefel gelöst enthält, entsteht eine orange bis rote Färbung (Halphenesche Reaktion)¹⁾. Beim Erhitzen eines Gemisches mit Cottonöl mit einer alkohol-ätherischen und salpetersauren Silbernitratlösung und amylalkoholischer Kolzaöl-(Rüböl-)Lösung tritt eine Braunfärbung ein (Becchische Reaktion)²⁾.

Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zusammengebracht gibt Cottonöl eine grüne Färbung (Perkins Reaktion)³⁾.

Cottonöl dient oft zur Verfälschung von Olivenöl und Schweinefett, es wird auch bei der Herstellung von Seifen für kosmetische Zwecke verwendet.

Sesamöl (*Oleum Sesami*). Stammt aus den Samen des morgenländischen *Sesams*, *Sesamum orientale*. Das hellgelbe Öl besitzt einen milden Geschmack, ist geruchlos und gut haltbar. Es besteht aus den Glyzeriden der Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäure und dreht die Polarisationssebene nach rechts.

Spezifisches Gewicht (15° C) = 0,922—0,924, Erstarrungspunkt —4° bis —6° C, Verseifungszahl 188—193, Jodzahl (Hübl) 106. Charakteristisch für Sesamöl ist die Reaktion mit Zucker und Salzsäure ($D = 1,18$), wobei eine intensive Rotfärbung auftritt (Baudouinsche Reaktion)⁴⁾; diese Reaktion gelingt auch mit alkoholischer Furfurolösung und Salzsäure. Sesamöl wird oft mit Cottonöl,

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 6 S. 390.

²⁾ The Analyst. 1888 13 S. 165.

³⁾ The Analyst. 1890 15 S. 55.

⁴⁾ Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1878 S. 777.

Arachisöl und Rüböl verfälscht, welche durch ihre charakteristischen Reaktionen leicht erkannt werden können.

Es dient in der Kosmetik bei der Herstellung von Haarölen, Haarpomaden und Haarwässer, und als Mittel gegen Schuppenbildung, auch bei Hautpomaden wird es verwendet.

Senföl (*Oleum sinapis*). Es wird aus dem Samen des schwarzen Senfes, *Sinapis nigra* gewonnen, ist ein bräunlichgelbes, meist geruchloses Öl, das einen geringen Schwefelgehalt aufweist. Es besteht aus den Glyzeriden der Behen- und Erucasäure und flüssiger Fettsäuren der Ölsäurereihe. Spezifisches Gewicht $15^{\circ}\text{C} = 0,9170\text{—}0,920$, Erstarrungspunkt $-17,5^{\circ}\text{C}$, Verseifungszahl 174, Jodzahl 96—106; das Öl dreht die Polarisationssebene nach links. In der Kosmetik wird es hauptsächlich in der Haarpflege zur Herstellung von Haarölen, Haarcremes und Brillantinen, und in der Hautpflege bei Bereitung fettloser Glyzerinhautcreme verwendet.

Rüböle (*Oleum Brassicae*, *Ol. Napi*, *Ol. Raparum*). Stammen aus den Samen einiger Arten von wilden Feldkohl (*Brassica campestris*). Man unterscheidet die Öle in Kohlsaatoil (Kolzaöl), Rapsöl und Rüböl. Das raffinierte Rüböl ist hellgelb, besitzt einen charakteristischen Geruch und unangenehmen Geschmack: es besteht aus den Glyzeriden der Öl-, Stearin- und Erucasäure. Viele Rüböle enthalten auch etwas Schwefel. Spezifisches Gewicht $0,9112\text{—}0,9175$, Erstarrungspunkt -4° bis $-6,5^{\circ}\text{C}$, Verseifungszahl 177—179°, Jodzahl (Hübl) 100. Charakteristisch für Rüböl ist seine Schwerlöslichkeit in Eisessig und seine hohe Viskosität. Rüböl wird mit Leinöl, Cottonöl, Tran, Harzöl und Paraffinöl verfälscht. Zusätze von Mineralöl und Harzöl werden durch ihre Unverseifbarkeit erkannt. Leinöl erhöht die Jodzahl von Rüböl, während ein Gehalt an Tran durch seinen charakteristischen Geruch erkannt werden kann.

Rüböl wird in der Kosmetik als solches nicht verwendet, es dient aber zur Herstellung weicher Seifen und Seifenpräparate.

Mandelöl (süß) (*Oleum amygdalarum dulcium*). Wird aus den süßen Mandeln von *Prunus amygdalus* var. *dulcis* durch kaltes Auspressen, Absetzenlassen und Filtrieren gewonnen. Das hellgelbe Öl ist dünnflüssig, nahezu geruchlos und besitzt einen angenehmen Geschmack bei unübertrefflicher Milde, es wird aber leicht ranzig. Das Öl besteht fast aus reinem Triolein und enthält kein Stearin. Spezifisches Gewicht $0,919\text{—}0,9195$, Erstarrungspunkt -10° bis -20°C , Verseifungszahl 190—192, Jodzahl (Hübl) 98,4. Zur Verfälschung von Mandelöl dient vielfach Mohnöl, Aprikosen- und Pfirsichkernöl, sowie Stearin-, Nuß- und Cottonöl. Nuß- und Mohnöl ergeben sehr hohe Jodzahlen; Stearin- und Cottonöl sind durch ihre spezifischen Farbenreaktionen nachzuweisen. Reines Mandelöl gibt beim Schütteln mit einer Mischung von Wasser und rauchender Salpetersäure (2 : 3) ein weißliches Gemenge; bei Gegenwart von Aprikosen- oder Pfirsichkernöl tritt aber eine gelbe bis orange Färbung ein. In der Kosmetik wird Mandelöl vielfach verwendet.

In der Hautpflege zur Herstellung von Emulsionen (Hautwässer), Hautcremes (Mandelcreme), als Zusatz zu Hautbleichmitteln, bei Schminken und Lippencremes. Mandelöl ist ferner eine wichtige Grundlage für die verschiedensten Haaröle und Haarpomaden. Auch in der Nagelpflege zu Nagelpolituren wird Mandelöl als Zusatz verwendet. Schließlich dient es auch zur Herstellung feiner kosmetischer Seifen.

Arachis- oder Erdnußöl (*Oleum Arachidis*). Aus dem Samen der aus Nordamerika stammenden Erdnuß *Arachis hypogaea* (einer Leguminose) gewonnen. Das Öl ist farblos und besitzt einen angenehmen Geschmack; es besteht aus Triolein und viel Trilinolein, neben Triglyzeriden der Lignocerinsäure und Arachinsäure,

sowie geringen Mengen freier Fettsäuren. Spezifisches Gewicht (15°) 0,917—0,920, Erstarrungspunkt $+2^{\circ}$ bis $+3^{\circ}$ C, Verseifungszahl 190—197, Jodzahl (Hübl) 103; Arachisöl kann durch seinen Gehalt an der erst bei 75° C schmelzenden Mischung von Arachinsäure und Lignocerinsäure erkannt werden, welche nach dem Verfahren von Rened¹⁾ durch Verseifen des Öles, Abscheiden der Fettsäuren mit Salzsäure, Lösen derselben in Alkohol und Fällung mit Bleizucker als Bleisalze isoliert werden können. Arachisöl wird mit Sesam-, Cotton- oder Rüböl verfälscht, welche Öle durch ihre charakteristischen Reaktionen zu erkennen sind. Arachisöl dient zur Herstellung minderer Seifen und als Streckungsmittel von Olivenöl. In der Kosmetik findet es vereinzelt Anwendung bei Mitteln gegen Haarausfall.

Olivenöl (*Oleum olivarium*). Wird aus dem Fleische der Frucht des in Italien sehr verbreiteten Ölbaumes (*Olea europaea*) durch kaltes Auspressen gewonnen. Die feinsten Sorten werden als Jungfern-, Provencer- und Aixeröl bezeichnet. Tournantöl ist aus vergorenen Olivenölen bereitet, es enthält freie Säuren und emulgiert beim Schütteln mit Sodalösung sehr gut. Reines Olivenöl ist fast farblos bis goldgelb, mitunter von einer Spur Chlorophyll etwas grünlich gefärbt. Sein Geschmack ist milde und angenehm. Olivenöl besteht aus den Triglyzeriden der Palmitin- und Ölsäure, neben etwas Oleodimargarine, Linolsäure und Phytosterin; auch enthält es ein Enzym, die Olease. Spezifisches Gewicht (15° C) 0,915—0,9175, Erstarrungspunkt $+2^{\circ}$ bis -6° C, Verseifungszahl 192, Jodzahl (Hübl) 82,8. Olivenöl wird häufig mit Sesam-, Rüb-, Cotton- oder Arachisöl verfälscht. Reines Olivenöl erstarrt viel leichter als die anderen Öle, es ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich und besitzt eine kleinere Jodzahl als die genannten Verfälschungsmittel. Die Elaidinprobe gibt bei reinem Olivenölen eine sehr feste lichte Masse²⁾. In der Kosmetik findet Olivenöl zur Bereitung von Haarwässern, Haarölen, Brillantinen, Haarpomaden und Haarfärbemitteln vielfach Anwendung. Auch zur Herstellung von Emulsionen, Hautwässern, Hautcremes, Schminken wird Olivenöl als Zusatz genommen. Endlich dient es zur Bereitung feinsten neutraler Seifen, zur Herstellung sogenannter überfetteter Seifen nach Unna und für die montierten weißen Schaumseifen.

Behenöl (*Oleum Balaninum*). Stammt aus dem Samen der Behennuß oder ägyptischen Eichel *Moringa oleifera* Lam. Es ist ein schwach gelbliches, geruchloses und schwach süß schmeckendes Öl. Neben Olein enthält das Öl auch Palmitin und Stearin sowie das Glyzerid der hochschmelzenden Behensäure³⁾. Das Öl ist sehr haltbar und wird nur schwer ranzig. Spezifisches Gewicht (15° C) = 0,9120, Erstarrungspunkt $+7^{\circ}$ bis 0° C, Jodzahl 80—84, Verseifungszahl 187. In der Kosmetik findet es zuweilen Verwendung bei Mitteln gegen Haarausfall.

Rizinusöl (*Oleum Ricini*). Rizinusöl stammt aus den Samen des gemeinen Wunderbaumes *Ricinus communis*. Das sehr dickflüssige hellgelbe Öl besitzt einen milden aber nachträglich kratzenden Geschmack und geht beim Stehen an der Luft allmählich in eine zähe Masse über. Es ist stark rechtsdrehend. Rizinusöl enthält Tristearin und Triricinolein, hingegen keine Palmitinsäure, wahrscheinlich aber etwas Sabacinsäure. Spezifisches Gewicht (15° C) 0,9611—0,9673, Erstarrungspunkt -17° bis -18° C, Verseifungszahl 181—183, Jodzahl (Hübl) 84,4. Rizinusöl bildet beim Erhitzen mit Säuren leicht Ester. Charakteristisch für das

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 23 S. 97.

²⁾ Über Verfälschungen des Olivenöls und deren Nachweis siehe Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wacharten, 5. Aufl. 1908 S. 812ff.

³⁾ Völcker, Liebigs Annalen 1847 64 S. 342.

Öl sind sein hohes spezifisches Gewicht, seine hohe Zähflüssigkeit, leichte Löslichkeit in absolutem Alkohol und Eisessig, Unlöslichkeit in Petroläther und die hohe Azetylzahl der Fettsäuren. Zu seiner Verfälschung dienen häufig oxydiertes zähflüssiges Rüßöl, Leinöl oder Cottonöl. Dieselben werden leicht durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol und durch ihre sonstigen Reaktionen erkannt. In der Kosmetik findet Rizinusöl Anwendung bei der Bereitung von Haarölen, Haarwässer, Brillantinen, Haarwuchsmittel sowie von Hautcremes. Auch in der Seifenfabrikation wird es ziemlich viel, besonders für wasserlösliche Seifen verwendet.

Krotonöl (*Oleum Krotonis*, *Tiglii*). Wird aus dem Samen von *Croton Tiglium* L. gewonnen. Es ist ein sehr dickflüssiges bernsteingelbes-braunes, unangenehm riechendes Öl von brennendem Geschmack und stark purgierender Wirkung. Zum Unterschied von Rizinusöl löst es sich glatt in Petroläther auf. — Krotonöl besteht aus den Triglyzeriden der Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Öl- und Tiglinsäure. In freier Form enthält das Öl auch geringe Mengen Valerian-, Butter-, Essig- und Ameisensäure. Der therapeutisch wirksame Bestandteil soll das Krotonharz $C_{12}H_{18}O_4$ sein. Krotonöl gibt kein Elaidin. Spezifisches Gewicht ($15^{\circ} C$) = 0,942, Erstarrungspunkt $-16^{\circ} C$, Verseifungszahl 210—215, Jodzahl 102—106. Krotonöl wird in der Kosmetik nur selten in Präparaten für Hautpflege sowie gegen Sommersprossen angewendet.

Palmöl (*Oleum Palmae*). Wird aus dem Fruchtfleisch der afrikanischen Ölpalmen *Eloeis guineensis* und *E. melenococca* oder von *Astrocarym vulgare* und *A. acaule* durch Gärenlassen desselben und Auskochen der Masse mit Wasser gewonnen. Frisches Palmöl ist von butterartiger Konsistenz, dunkel bis orangegelb, von süßlichem Geschmack und schwach veilchenartigem Geruch. Charakteristisch ist sein großer Gehalt an freien Fettsäuren, sowie sein bedeutender Gehalt an einem gelben Fettfarbstoff (Lipochrom). Palmöl besteht der Hauptsache nach aus freier Palmitinsäure, Palmitin und Olein, neben geringen Mengen von Linol-, Stearin- und Heptadezylsäure $C_{17}H_{34}O_2$. Spezifisches Gewicht ($15^{\circ} C$) = 0,945, Schmelzpunkt $35-42^{\circ} C$, Erstarrungspunkt $31-38^{\circ} C$, Verseifungszahl 202, Jodzahl (Hübl) 51,5. Zuzufolge seines gelben Farbstoffes gibt das Palmöl charakteristische Farbenreaktionen. Schwefelsäure färbt blaugrün; Chlorzink gibt beim Eintragen in das geschmolzene Fett eine dunkel grasgrüne Färbung. Quecksilbernitrat färbt zeisiggelb, dann hellgrün, zuletzt lichtstrohgelb. In der Kosmetik wird Palmöl selbst nicht verwendet, wohl aber ist es in gebleichtem Zustande ein wichtiges Rohprodukt zur Herstellung kosmetischer Seifen.

Palmkernöl. Stammt aus den Samen der das Palmöl liefernden Palmen, und wird durch Auspressen oder Extraktion gewonnen. Es bildet ein farbloses oder gelbliches Öl von angenehmem Geruch und Geschmack; im frischen Zustand ist es frei von Fettsäuren, wird aber leicht ranzig. Das Öl besteht aus Triolein, sowie den Triglyzeriden der Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Caprin-, Capryl- und Capronsäure. In seinen Eigenschaften ist es dem Kokosöl sehr ähnlich. Spezifisches Gewicht ($15^{\circ} C$) = 0,952, Schmelzpunkt $23-28^{\circ} C$, Erstarrungspunkt $20,5^{\circ} C$, Verseifungszahl 247—249, Jodzahl (Hübl) 13—14. Palmkernöl wird wie Palmöl nur bei Bereitung kosmetischer Seifen verwendet.

Kokosöl (Kokosbutter) (*Oleum Cocos*). Ist das Fett der Fruchtkerne (Koprah) von *Coccus nucifera* (Kokospalmen) und von *Coccus butyracea*. Die besten Sorten sind das Kochin-, Ceylon- und das indische Öl. Das rohe Kokosöl enthält neben bedeutenden Mengen flüchtiger Säuren eine geringe Menge einer

stark riechenden Substanz und ein Alkaloid, welches dem Öl einen bitteren Geschmack verleiht. Das Öl wird zur Reinigung zuerst mit Ätzkalk entsäuert und durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf desodoriert. — Das gereinigte Kokosöl kommt unter den Namen Kokosbutter, Pflanzenbutter, Laktine, Palmin, Laureol, Kunerol usw. in den Handel. — Es besitzt eine reine weiße Farbe und ist durchscheinend oder körnig. Es unterscheidet sich von den anderen festen Fetten durch seinen großen Gehalt an Triglyzeriden der Myristin- und Laurinsäure; außerdem enthält das Kokosöl noch Triolein und die Triglyzeride der Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Spezifisches Gewicht (18°C) = 0,9250, Schmelzpunkt $23\text{--}28^{\circ}\text{C}$, Erstarrungspunkt $16\text{--}20^{\circ}\text{C}$, Verseifungszahl 261, Jodzahl (Hübl) 8,9. Charakteristisch für Kokosfett ist seine ungewöhnlich hohe Verseifungszahl, sowie sein hohes spezifisches Gewicht und seine große Löslichkeit in Alkohol. Es läßt sich durch Behandlung mit starker Lauge schon bei gewöhnlicher Temperatur verseifen (Kalte Verseifung). Kokosbutter dient selbst als Speisefett und vielfach zur Verfälschung von Nahrungsfetten. In der Kosmetik wird Kokosöl verwendet zur Herstellung von Haarwässern, bei Haut- und Bartcremes und zu Rasiermitteln. Weitaus die größte Verwendung findet es aber zur Herstellung der Grundseifen für die verschiedensten Toilette- und kosmetischen Seifen.

Kakaobutter (*Oleum Cacao*, *Butyrum Cacao*). Stammt aus dem Samen des Kakaobaumes *Theobroma Cacao* und wird als Nebenprodukt bei der Chokoladefabrikation durch Auspressen der schwach gerösteten Kakaobohnen gewonnen. Das Fett ist gelblichweiß bis gelbgefärbt, ziemlich hart und besitzt einen angenehmen Geruch und Geschmack. Es enthält neben Stearin, Palmitin, Laurin noch die Glyzeride der Arachin- und Linolsäure, sowie geringe Mengen Ameisen-, Essig- und Buttersäure. Das Fett ist gut haltbar und wird schwer ranzig. — Spezifisches Gewicht (15°C) = 0,950—0,960, Schmelzpunkt $30\text{--}35^{\circ}\text{C}$, Erstarrungspunkt 20°C , Verseifungszahl 192—202, Jodzahl (Hübl) 34. Kakaobutter wird häufig mit Talg, Wachs, Stearinsäure, Paraffin und Kokosfett verfälscht. Paraffin und Wachs lassen sich als unverseifbare Bestandteile erkennen; Kokosfett erhöht die Verseifungszahl, Stearinsäure die Säurezahl. Zum Nachweis von Talg kann die Ätherprobe und die Anilinprobe (s. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., 1908, S. 841) vorgenommen werden. Kakaobutter wird in der Kosmetik zur Herstellung von Haut- und Lippencremes, Schminken, Glycerin-creme, zu Haarpomaden, Haarölen und in Mitteln gegen Haarausfall verwendet.

Japanwachs (Japantal) (*Cera japonica*). Ist nicht, wie der Name sagt, eine Wachsart, sondern ein Fett; es wird aus den Früchten einiger Summacharten (*Rhus. succedanea*, *R. acuminatu*, *R. sylvestris*, und *R. remicijera*) gewonnen und kommt in kleinen Scheiben oder Tafeln in den Handel. Das Fett ist blaßgelb, hart und besitzt einen muscheligen Bruch. Beim längeren Liegen wird es aber gelb und überzieht sich mit einem weißen Pulver. Japanwachs besteht aus den Glyzeriden der Palmitin- und Japansäure $\text{C}_{20}\text{H}_{40}(\text{COOH})_2$ neben etwas freier Palmitinsäure und löslichen Fettsäuren. In heißem Alkohol ist das Fett leicht löslich, ebenso in Äther, Benzin und Petroläther; aus Alkohol scheidet es sich aber beim Erkalten wieder kristallinisch aus. Spezifisches Gewicht (15°C) 0,977—0,978, Schmelzpunkt $50\text{--}54^{\circ}\text{C}$, Erstarrungspunkt 50°C , Verseifungszahl 222, Jodzahl

¹⁾ Eberhardt, Inaugural-Dissert. 1888; Geitel u. van der Wandt, Journ. f. prakt. Chem. 1900 61 S. 151.

7,8—8,8. Japanwachs wird oft mit Talg und mitunter mit Stärke verfälscht. Ein Talgzusatz erniedrigt den Schmelzpunkt stark, während Stärke beim Lösen des Fettes in Chloroform zurückbleibt und leicht erkannt werden kann. Japanwachs wird in der Kosmetik zur Herstellung von Haarölen, Haarcremes und Bartwachsen verwendet.

Animalische Fette und Öle.

Von den flüssigen Tierfetten finden nur Ochsenklauenöl Verwendung in der Kosmetik, wohl aber werden die Trane vielfach zur Bereitung von Seifen und im gereinigten Zustande (wie Dorschlebertran und Döglingtran) für therapeutische Zwecke in Anwendung gebracht. Mehrfache Verwendung zur Herstellung kosmetischer Produkte finden aber die festen Tierfette.

Ochsenklauenöl oder Rinderfußöl (*Oleum pedum tauri*). Bildet ein hellgelbes geruchloses Öl von angenehmem Geschmack, das sehr schwer ranzig wird. Es besteht aus ca. 80% Triolein und 20% Tripalmitin + Tristearin. Das Öl wird vielfach mit Klauenölen von Schafen, Pferden, Schweinen usw. vermischt oder mit Tran, Cottonöl, Rüßöl und Mineralöl verfälscht. Spezifisches Gewicht (15° C) = 0,914—0,916, Erstarrungspunkt 0°—1,5° C, Verseifungszahl 189—197, Jodzahl 70—72. Das Ochsenklauenöl wird in der Kosmetik nur selten verwendet, mitunter findet es sich in Haarfärbemitteln.

Rindertalg (*Sebum bovinum*). Talg wird durch Ausschmelzen aus dem Rohtalg mit Dampf unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure gewonnen, wobei eine Überhitzung des Fettes zu vermeiden ist, weil sonst weitgehende Zersetzung unter Auftreten übelriechender Produkte eintreten würde. Der Talg für kosmetische Zwecke muß einer sorgfältigen Reinigung durch wiederholtes Umschmelzen und Auspressen unterworfen werden. — Rindertalg ist schwach gelblich-weiß und opak. Nach Hansen besteht derselbe nicht nur aus Stearin, Palmitin und Olein, sondern auch aus gemischten Glyzeriden, wie Disteraro-Palmitin, Dipalmito-Stearin, Dipalmito-Olein und Stearopalmito-Olein neben geringen Mengen freier Fettsäuren. Spezifisches Gewicht (15° C) = 0,943—0,952, Schmelzpunkt 45—46° C, Erstarrungspunkt 37° C, Verseifungszahl 195—198, Jodzahl (Hübl) 40. — Die Untersuchung des Talges erfolgt zur Feststellung seiner Qualität und seiner Verfälschungen. Ein Talg ist um so wertvoller, je höher sein Schmelzpunkt, sowie der Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren (Talgtitel genannt) liegt. Derselbe soll nicht unter 44° C liegen. Als Verfälschungsmittel für Rindertalg kommen in Betracht: Wasser, Paraffin, Harzöl, Palmkernöl, Kokosöl, Cottonstearin, Wollfett und Hammeltalg. Über den Nachweis dieser Stoffe s. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., 1908, S. 992. In der Kosmetik wird Rindertalg als solcher wenig verwendet, wohl dient er aber zur Herstellung von Seifen und als Zusatz zu kosmetischen Seifen (überfettete Seifen n. Unna).

Hammeltalg (*Sebum ovillum*). Der Hammeltalg steht dem Rindertalg in seinen Eigenschaften sehr nahe. Auch die chemische Zusammensetzung ist nach Hansen¹⁾ nahezu dieselbe. Spezifisches Gewicht (15° C) = 0,937—0,940, Schmelzpunkt 47—51° C, Erstarrungspunkt 32—36° C, Verseifungszahl 196, Jodzahl 36—38. Hammeltalg wird außer zur Herstellung ordinärer Seifen in der Kosmetik auch als Zusatz bei minderen Rasiercremen verwendet.

¹⁾ Arch. f. Hyg. 1902 42 S. 1; Chem. Ztg. Rep. 1902 26 S. 93.

Hirschtalg. Stammt aus dem Rohfett des Edel- oder Dammhirsches; er unterscheidet sich von dem Rindertalg und Hammeltalg durch den großen Gehalt an Glyceriden fester Fettsäuren und daher auch durch seinen höheren Schmelz- und Erstarrungspunkt. Spezifisches Gewicht (15°C) = 0,967, Schmelzpunkt $51\text{--}52^{\circ}\text{C}$, Erstarrungspunkt $39\text{--}40^{\circ}\text{C}$, Verseifungszahl 195—200, Jodzahl 25—26. Hirschtalg wird noch heute des öfteren in der Pharmazie zu Einreibungen verwendet. In kosmetischen Präparaten findet sich Hirschtalg mitunter als Zusatz bei Mitteln gegen Haarausfall und bei Haarpomaden.

Schweinefett (*Adeps suillus*). Schweinefett wird durch Ausschmelzen von Schweinerohfett in Kesseln über freiem Feuer hergestellt. Man verwendet hierzu das im Innern des Tierkörpers angesetzte Fett, wie das Gekröse-, Netz-, Liesen- und Flohmenfett, Schmer, Filz und das Nierenfett. In Nordamerika wird das Fett fabrikmäßig und zwar durch Ausschmelzen mit Dampf, bereitet. Das Rohschmalz wird dann noch durch Umschmelzen unter Zusatz von Fullererde gebleicht und abgekühlt. Schweineschmalz besteht der Hauptmenge nach aus gemischten Glyceriden der Öl-, Palmitin- und Stearinsäure neben geringen Mengen von Trilinolein und freien Fettsäuren. Seine Zusammensetzung schwankt je nach der Provenienz des Fettes. Spezifisches Gewicht (15°C) = 0,934—0,938, Schmelzpunkt $36\text{--}40^{\circ}\text{C}$, Erstarrungspunkt $26^{\circ}\text{--}29^{\circ}\text{C}$, Verseifungszahl 195,5, Jodzahl 59,0. — Reines ausgeschmolzenes Fett ist weiß, undurchsichtig, fast geruch- und geschmacklos und sehr haltbar. Durch einen geringen Wassergehalt verdirbt es aber rasch; der Einwirkung von Licht und Luft ausgesetzt wird das Fett ranzig, wobei sich nach Spaeth¹⁾ durch eine Art Oxydationsprozeß aus den darin enthaltenen ungesättigten Fettsäuren aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren bilden. Schweineschmalz wird häufig verfälscht durch Wasser, Preßtalg, Rindertalg, Hammeltalg, gebleichtes Cottonöl, seltener durch Sesamöl. Wasserhaltiges Schmalz knistert beim Einschmelzen. Der Nachweis des Zusatzes fremder Fette ist häufig sehr schwer zu führen, da die Verfälschungen meist mit großer Vorsicht gemacht werden (s. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., 1908, S. 1008ff.). In der Kosmetik wird Schweineschmalz verwendet in Verbindung mit Olivenöl, Wachs, Kakaobutter, Stearin, Walrat, Lanolin, bei Herstellung der verschiedensten Grundpomaden, zur Bereitung von Hautsalben, Haarpomaden, Bartwischen, als Zusatz zu Seifen und Seifencremes.

Rindermark (*Medulla bov.*). Stammt aus den Röhrenknochen des Rindes. Es besteht aus den Glyceriden der Öl-, Stearin- und Palmitinsäure. Spezifisches Gewicht (15°C) 0,9311—0,938, Schmelzpunkt $37^{\circ}\text{--}45^{\circ}\text{C}$, Erstarrungspunkt 29° bis 31°C , Verseifungszahl 195—198, Jodzahl 39—50. In der Kosmetik findet das Fett Verwendung bei Pomaden und in Mitteln gegen Haarausfall.

Pferdekammfett. Ist orangegelb gefärbt und bei 15°C hellflüssig, scheidet aber beim Stehen feste Triglyceride ab und besitzt einen schwachen eigentümlichen Geruch. Spezifisches Gewicht (15°C) = 0,933, Schmelzpunkt 15°C , Verseifungszahl 195—197, Jodzahl 78—81. Pferdekammfett wird mitunter in kosmetischen Mitteln gegen Haarausfall verwendet.

Von den höheren Fettsäuren finden Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure ebenfalls Verwendung zu kosmetischen Zwecken.

Stearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, **Palmitinsäure** $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ und **Ölsäure** $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Werden aus den Fetten wie Palmfett, Talge, Knochenfette usw., entweder durch Verseifung mit Ätzkalk oder Magnesia unter Druck in kupfernen Autoklaven (Autoklaven-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896 S. 471.

verseifung nach de Milly) oder durch Verseifung mit Schwefelsäure (Schwefelsäureverseifung nach Wilson), wobei die Fette in Fettsäuren und Glycerin gespalten werden, gewonnen. Die abgeschiedenen rohen Fettsäuren werden mit überhitztem Dampf unter vermindertem Druck destilliert, wobei zuerst Palmitinsäure, dann Stearinsäure und Ölsäure überdestilliert. Das getrennte Destillat wird in Kühlgefäßen der Kristallisation überlassen und die erstarrten Kuchen hydraulisch bei hohem Druck erst kalt und ein zweitesmal heiß ausgepreßt. Man erhält schließlich eine reine weiße Kristallmasse, das Stearin — ein Gemenge von viel Stearinsäure und wenig Palmitinsäure — während die angepreßten Öle vorwiegend Olein, Elain — d. i. Ölsäure enthalten.

Reine Stearinsäure bildet weiße, glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 71°C , das spezifische Gewicht der geschmolzenen Säure beträgt 0,8454, bei 11°C ist dasselbe nahezu 1. Die Säure ist geruch- und geschmacklos, fühlt sich fettig an und hinterläßt geschmolzen oder in Lösung auf Papier gebracht einen Fettfleck. In Wasser ist Stearinsäure unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Alkalisalze der Stearin- und Palmitinsäure heißen Seifen und sind in Wasser glatt löslich. Die Erdalkali und Schwermetallsalze der beiden Säuren sind hingegen nur schwer löslich.

Auch das bei der Gewinnung der Stearinsäure als Nebenprodukt auftretende Olein (Ölsäure) kann durch wiederholte Vakuumdestillation raffiniert werden. Es resultiert dann eine gelbe bis dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht, aber leicht in kaltem Alkohol löst. Ihr spezifisches Gewicht bei 15°C beträgt 0,898, der Siedepunkt bei 10 mm 223°C . Durch Behandlung mit geeigneten Reagentien wie Zinkchlorid oder Wasserstoff unter Druck läßt sich die Ölsäure in Stearinsäure, durch Schmelzen mit Ätzalkali in Palmitinsäure überführen.

Stearinsäure bzw. Stearin findet in der Kosmetik Verwendung als Zusatz bei Haarwässern, Haarölen und Haarcremes, ferner bei Bereitung von Hautcremes und fettloser Glycerincreme und als stearinsaures Ammonium zu Rasiercremes und Rasierseifen.

Olein (Ölsäure) dient fast nur zur Bereitung von Seifen, insbesondere für die Glycerinseifen (v. Sarg), sowie von Ölseifen und zu Bartwischen. Auch als Zusatz für Wasch- und Badewässer und andere Emulsionen wird Ölsäure verwendet.

Anschließend an die vegetabilischen und animalischen Fette, Öle und Fettsäuren sei noch das

„Cerolin“¹⁾, die therapeutisch wirksame Fettsubstanz der Hefe angeführt, welches aber kaum als kosmetisches Mittel betrachtet werden kann, da seine Verwendung hauptsächlich bei therapeutischer Behandlung von Hauterkrankungen erfolgt.

Mineralfette und -öle.

Allgemeines und Zusammensetzung.

Unter Mineralfetten und Mineralölen versteht man jene Substanzen, welche in Erdölen, im Erdwachs, in Braunkohlendestillaten und in Schweißprodukten von bituminösen Schiefen enthalten sind.

Man kann die Mineralfette einteilen in:

Flüssige Mineralfette: (Erdöle, Mineralöle u. dgl.).

Feste Mineralfette: (Paraffin, Ceresin, Erdwachs, Montanwachs).

¹⁾ Vgl. Dermatolog. Wochenschrift 1913 56 Nr. 5.

Die Mineralöle amerikanischer Herkunft bestehen aus Kohlenwasserstoffen nicht aromatischer Natur, vorwiegend solcher der Methanreihe C_nH_{2n+2} mit normaler und verzweigter Kohlenstoffkette.

Einige Erdöle insbesondere die russischen enthalten zyklische Kohlenwasserstoffe vom Charakter der Polymethylene C_nH_{2n} , Naphthene genannt, welche auch als hydrierte Benzolkohlenwasserstoffe bzw. deren Homologe aufgefaßt werden können, während in den Mineralölen von Texas auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} sowie geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen vom Typus $(C_nH_{2n+1})_2S$ (Sulfide) nachgewiesen worden sind.

Die festen Mineralfette, wie Paraffin, Ceresin usw. bestehen ausschließlich aus den kohlenstoffreichsten Homologen des Methans (C_nH_{2n+2}), deren Siedepunkt über $300^\circ C$ liegt, und wurden aus denselben folgende Kohlenwasserstoffe isoliert:

| | | |
|----------------|-------------------|---|
| $C_{17}H_{36}$ | Normal-Heptadekan | $F = 22,5^\circ C$, Siedepunkt $303^\circ C$ |
| $C_{18}H_{38}$ | Normal-Oktadekan | $F = 28^\circ C$, Siedepunkt $317^\circ C$ |
| $C_{19}H_{40}$ | Normal-Nonadekan | $F = 32^\circ C$, Siedepunkt $330^\circ C$ |
| $C_{20}H_{42}$ | Normal-Eikosan | $F = 37^\circ C$, Siedepunkt $205^\circ C$ bei 15 mm |
| $C_{21}H_{44}$ | Normal-Heneikosan | $F = 40^\circ C$, Siedepunkt $215^\circ C$ bei 15 mm |
| $C_{22}H_{46}$ | Normal-Docosan | $F = 44^\circ C$, Siedepunkt $225^\circ C$ bei 15 mm |
| $C_{23}H_{48}$ | Normal-Tricosan | $F = 48^\circ C$, Siedepunkt $234^\circ C$ bei 15 mm |

Endlich soll im Erdwachs, das zur Hauptsache nach aus reinen Iso-Paraffinen (amorphe hochmolekulare Isomere der Paraffinkohlenwasserstoffe) besteht, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n} „Leken“ genannt, enthalten sein.

Über die Bildung der Erdöle und Mineralfette im Naturreich bestehen mehrere Hypothesen. Nach Sabatier und Senderens, sowie nach Mendelejeff soll Erdöl durch Einwirkung von Wasserdampf auf Carbide des Eisens, sowie auf Alkali- und Erdalkalimetalle im Erdinnern entstanden sein, indem sich aus dem hierbei gebildeten Azetylen in Gegenwart von glühenden Metallen, je nach ihrem Mischungsverhältnis und der herrschenden Temperatur, nur Paraffine oder Gemische derselben mit zyklischen Kohlenwasserstoffen gebildet haben.

Nach Höfer und C. Engler¹⁾ soll das Erdöl hauptsächlich aus den Fettüberresten (Leichenwachs) einer großen marinen Fauna (Fische, Muscheltiere usw.) durch Zersetzung unter hohem Druck entstanden sein, während Krämer und Spieker²⁾ annehmen, daß das Erdöl aus den in Torfmooren in großen Massen befindlichen Algen, Diatomeen usw., welche beträchtliche Wachsmengen enthalten, unter ähnlichen Bedingungen, wie Engler annimmt, sich bilden konnte.

Gewinnung der Mineralfette.

Während zur Gewinnung der flüssigen Mineralfette hauptsächlich das Erdöl als Ausgangsmaterial benützt wird, werden die festen Mineralfette aus Destillationsprodukten von Braunkohlen, aus bituminösen Schiefer Schottlands und aus dem Erdwachs erhalten.

Durch fraktionierte Destillation des rohen Erdöles bis zu $300^\circ C$ werden aus demselben Wasser, Benzin und Leuchtöle (Petroleum usw.) entfernt. Der zurückbleibende Anteil wird dann weiter durch Behandlung mit Schwefelsäure und Lauge und Destillation unter vermindertem Druck oder mit überhitztem Wasserdampf auf Mineralöle (Schmieröle) und Vaseline verarbeitet. Enthielten die rohen Erdöle

¹⁾ Ber. 21 S. 1816; 22 S. 592; 26 S. 1440; 30 S. 2358.

²⁾ Ber. 32 S. 2940; 35 S. 1212.

auch bedeutendere Mengen Paraffine, so können dieselben aus den daraus gewonnenen Mineralölen durch Abkühlen und Abpressen der ausgeschiedenen Paraffinmassen isoliert werden.

Die festen Mineralfette (Paraffin) werden durch Destillation der Braunkohlen (Schweelkohlen) oder der bituminösen Schiefer in eigenen Apparaten (Schweelzylinder) gewonnen. Die dabei erhaltenen Destillate (Rohteer) werden durch fraktionierte Destillation getrennt, das Paraffin durch starkes Abkühlen abgeschieden und hydraulisch wiederholt ausgepreßt. Schließlich werden die erhaltenen dunklen Rohparaffine noch durch Behandlung mit entfärbenden Mitteln wie Tierkohle, Bleicherde usw. gereinigt. Als wertvolle Nebenprodukte gewinnt man bei dieser Herstellung der Paraffine ebenfalls Schmieröle, Heizöle und Koks. Auch aus dem Erdwachs (Ozokerit), dem Verdunstungsrückstand von Erdöl, werden feste Mineralfette und zwar hauptsächlich das Ceresin (Kunstwachs, Mineralwachs) gewonnen, indem das dunkelgefärbte Rohwachs durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure unter Zugabe von Entfärbungspulvern, am besten Blutkohle, gereinigt und durch wiederholtes Auspressen schließlich rein weiß erhalten werden kann. Ceresin besitzt zum Unterschied von Paraffin fast keine kristallinische Struktur. Endlich läßt sich aus den Schwefelkohlen noch durch Extraktion mit Benzol oder geschmolzenem Naphthalin (H. Köhler DRP. 204 256) ein Bitumen extrahieren. Dasselbe soll nach G. Krämer und Spieker¹⁾ aus Estern hochmolekularer Säuren, freien Säuren und schwefelhaltigen Begleitstoffen bestehen, sowie nach Hübner²⁾ ketonartige Körper $C_{16}H_{32}O$ und nach Hell Montansäure $C_{29}H_{50}O_2$ enthalten.

Durch wiederholte Destillation im Vakuum wird aus dem Bitumen weißes Montanwachs erhalten, das durch Alkalien nur sehr schwer verseifbar sein soll.

Eigenschaften der Mineralfette.

Die flüssigen Mineralfette sind in reinem Zustande zumeist neutrale, licht- und luftbeständige Substanzen, welche von den meisten Reagentien nicht leicht verändert werden. In Wasser und Alkohol sind sie unlöslich, geben aber mit ersteren unter bestimmten Bedingungen Emulsionen. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sind sie löslich. Die Mineralöle dienen hauptsächlich zu Beleuchtungs- und Heizzwecken und zur Herstellung von Schmierölen.

Die festen Mineralfette, wie Paraffin, Ceresin, Montanwachs sind in reinem Zustand weiße, mehr oder weniger kristallinische Massen mit verschiedenen hohen Schmelzpunkten; sie sind in Wasser und Alkohol vollständig unlöslich; lösen sich aber in Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Chloroform. Durch Oxydation von Paraffin mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure entsteht Ceretinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, neben Essigsäure und Bernsteinsäure. Salpeter-Schwefelsäure gibt Paraffinsäure $C_{13}H_{26}O_5$, rauchende Salpetersäure Paraffinsäure und Bernsteinsäure.

Die Mineralfette sind im allgemeinen mit Ausnahme von Montanwachs unzersetzt destillierbar und als Kohlenwasserstoffe nicht verseifbar. Beim Erhitzen an der Luft färbt sich Paraffin allmählich unter Sauerstoffaufnahme braun. In geschlossenen Gefäßen hohen Temperaturen ausgesetzt spaltet es sich unter Abgabe von wenig Wasserstoff in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , $(C_5H_{10}-C_{11}H_{22})$ und C_nH_{2n+2} ($C_3H_{12}-C_{11}H_{24}$).

Nur die festen Mineralfette finden Anwendung in der Kosmetik.

¹⁾ Ber. 1902 35 S. 1212.

²⁾ Inaugural-Dissert. Halle 1903.

Untersuchung der Mineralfette.

Die Untersuchung der Mineralfette erfolgt, ebenso wie jene der pflanzlichen und tierischen Fette, durch Ermittlung ihrer physikalischen und chemischen Konstanten, und durch die Prüfung auf absichtliche Beimengungen.

Nach den üblichen bereits früher angeführten Methoden werden bestimmt:

Das spezifische Gewicht,

*) Zähflüssigkeit oder Viskosität nach Engler,

Schmelzpunkt, auch Tropfpunkt,

*) Erstarrungspunkt,

*) Flammpunkt und Zündpunkt,

*) Optische Aktivität,

Säuregehalt (Säurezahl),

Gehalt an fremden Bestandteilen und absichtliche Beimengungen, wie Harzöle, fette Öle und Fette pflanzlichen und tierischen Ursprungs, Kolophonium, Wachs, Pech, Teeröle usw.

Nachweis der Abstammung des Mineralfettes.

Auf eine Beschreibung der einzelnen Bestimmungen kann hier nicht eingegangen werden und sei auf die diesbezüglichen Angaben im Spezialwerke von D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 4. Aufl., Berlin 1913, verwiesen. Der Nachweis bekannter Verfälschungen in für kosmetische Zwecke bestimmte Mineralfetten erfolgt bei den Besprechungen der einzelnen Produkte.

Mineralfette und -öle.

Spezielles.

Von den mineralischen Fetten werden in der Kosmetik Vaselineöl, Vaseline, Paraffinöl, Paraffin und Ceresin und selten desodoriertes Petroleum verwendet.

Vaselineöl (*Paraffinum liquidum*, *Ol. Vaselini*). Unter Vaselineöl versteht man ein Produkt aus dem Erdöl, welches durch Auspressen aus seinen paraffinhaltigen Destillaten als flüssiger Anteil oder durch Destillation paraffinreicher Öle als salbenartige Masse erhalten worden ist. Das Produkt besitzt je nach seiner Reinheit eine wasserhelle, gelbe bis dunkelbraune Farbe. Um weißes Vaselineöl zu erhalten, wird das rohe Öl durch Bleichung mittels Knochenkohle und folgende Destillation im Vakuum (bei 10—15 mm Quecksilber) gereinigt. Vaselineöl wird mitunter auch mit farblosen Paraffinölen vermischt und können letztere durch bestimmte Methoden, s. D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 4. Aufl., 1913, S. 273 u. a. O., erkannt und bestimmt werden.

Vaselineöl findet in der kosmetischen Haarpflege zur Bereitung von Haarölen, Haarcremes und Brillantinen Verwendung; auch in der Hautpflege wird Vaselineöl als Salbengrundlage benutzt.

Vaseline (*Vaselinum*). Wird aus den amerikanischen und galizischen Erdölrückständen gewonnen, indem die leichten Öle bis zur salbenartigen Konsistenz des Rückstandes abgetrieben werden, und dieser dann mittels Knochenkohle, konzentrierter Schwefelsäure oder Bleicherde gebleicht wird. Das erhaltene Vaseline ist ein salbenartiges, farbloses oder hellgelbes Produkt und besteht aus einem Gemisch

*) Die Bestimmung erfolgt nur bei Mineralölen.

von festen amorphen Isoparaffinen und Ölen. Seine Aufnahmefähigkeit für Wasser ist aber eine geringe (5—8%). Die natürlichen Vaseline verschiedener Herkunft und verschiedener Darstellungsweise unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte und spezifischen Gewichte, bei 15° C (0,812—0,878), Schmelzpunkt 30 bis 32° C.

Für Vaseline zu kosmetischen Zwecken werden nach dem D.A.B. besondere Anforderungen gestellt und zwar:

Weiße Vaseline (*Vaseline all.*) soll eine weiße, höchstens grünliche, durchscheinende, unter dem Mikroskop betrachtet weder körnige noch kristallinische Masse bilden und in der Wärme zu einer klaren, farblosen, blau fluoreszierenden, geruchlosen Flüssigkeit schmelzen; in Wasser soll es unlöslich, in Alkohol wenig, jedoch in Äther und Chloroform leicht löslich sein, ein spezifisches Gewicht von 0,8836 und einen Schmelzpunkt von 35—40° C besitzen. Es darf weder freie Säure noch freies Alkali und keine verseifbaren Fette oder Harze enthalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht darf sich das Produkt binnen einer halben Stunde höchstens bräunen, aber nicht schwärzen.

Gelbe Vaseline (*Vaseline americanum flavum*). Bildet eine durchscheinende gelbe Masse von gleichmäßiger weicher Konsistenz; beim Erwärmen soll es zu einer klaren gelben blau fluoreszierenden geruchlosen Flüssigkeit schmelzen; sein Verhalten gegenüber Lösungsmitteln, sein spezifisches Gewicht und Schmelzpunkt sowie seine Prüfung auf Verunreinigungen werden wie bei weißer Vaseline durchgeführt¹⁾.

Künstliches Vaseline ist ebenfalls ein kosmetisches Produkt und gemäß Vorschrift des D.A.B. ein Gemisch von farblosem Paraffinöl (*Paraffinum liquidum*) oder Vaselineöl mit Ceresin (*Paraffinum solidum*). Die Unterscheidung vom natürlichen oder künstlichen Vaseline beruht hauptsächlich auf dem Nachweis des Ceresins beim letzteren. Auch ist die Viskosität des künstlichen Vaselins bei 80° C eine bedeutend geringere als die des natürlichen und nimmt das letztere beim Erhitzen auf 110° C im Sauerstoff mehr von demselben auf als das künstliche.

Gelbes und weißes Vaseline dienen in der Kosmetik als Salbengrundlage bei Bereitung von fettfreien Hautcremes, Fettschminken und als Zusatz bei Mitteln gegen Haarausfall sowie bei Haarfärbepreparaten. Auch als Zusatz bei kosmetischen Seifen und Rasiercremes wird mitunter Vaseline genommen; ferner dient es zum Abschminken beim Entfernen der Fettschminke von der Haut. Eine Salbengrundlage von fester Beschaffenheit, die längere Zeit ohne zu schmelzen auf der Haut verbleibt, enthält eine Mischung von 3% Stearinsäureanilid mit 97% amerikanischem Vaseline (Fetron v. Liebreich).

Paraffin (*Paraffinum solidum*) wird teils aus den Rückständen der Petroleumdestillation, jedoch in weitaus größeren Mengen bei der trockenen Destillation von bitumenreichen sächsischen Braunkohlen (Schweelkohlen) und gewissen butuminösen Schieferen Schottlands gewonnen. Die erhaltenen Rohparaffine werden durch besondere Verfahren, wie Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und wiederholtes Umschmelzen, Abpressen und Wiederumschmelzen unter Zusatz von Schwärze, Knochenkohle oder Bleicherde gereinigt. Man erhält so schließlich das weiße Hartparaffin vom Schmelzpunkt 56—65°; als Nebenprodukte entstehen hierbei die Weichparaffine und Paraffinöle, welche ebenfalls weiter gereinigt und raffiniert werden und zur Herstellung von künstlichem Vaseline (s. d.) Verwendung finden.

*) Die Bestimmung erfolgt nur bei Mineralölen.

¹⁾ D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 4. Aufl. 1913 S. 268.

Ein nicht absolut reines Paraffin hat die Eigenschaft, beim längeren Liegen am Licht und an der Luft allmählich zu vergilben; es soll dies nach Sommer¹⁾ auf einen Gehalt an ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen zurückzuführen sein. Das reine Paraffin ist eine großblättrige, kristallinische, wachsähnliche, aber nicht klebende, durchscheinende, geruch- und geschmacklose Masse, welche in Alkohol wenig, in Äther, Benzin und Chloroform aber leicht löslich ist. In reinem Zustand ist es fast unzersetzt destillierbar. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,91 und mehr, sein Schmelzpunkt 56—65° C. Es besteht aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} und wurden aus Paraffin Normaldocosan $C_{22}H_{46}$ und ein Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{58}$ isoliert.

Die Untersuchung der Paraffine erstreckt sich hauptsächlich auf ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt. Je höher derselbe ist, desto wertvoller ist das Produkt. Die Bestimmung dieser physikalischen Konstanten erfolgt am verlässlichsten mit dem Shukoffschen Apparat²⁾. Die Unterscheidung von Braunkohlen- und Erdölparaffin ist mitunter wichtig, weil ersteres als technisch wertvoller bezeichnet wird. Sie erfolgt nach Graefe³⁾ durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei Petroleumparaffin hell bleiben oder höchstens die Säure färben, während Braunkohlenteer- oder Schieferteerparaffine sich gelb bis braun färben und auch die Säure trüben. Auch ist nach Kreg und Graefe⁴⁾ die Jodzahl reiner Petroleumparaffine (0,4—1,9), kleiner als jene der Schweißparaffine, welche 3,3 bis 5,8 beträgt.

Während die Weichparaffine vom Schmelzpunkt 30—45° nur zu Appreturzwecken dienen, finden die Hartparaffine vom Schmelzpunkt über 50° an in erster Linie Verwendung bei Bereitung von Kerzen, während ihre Anwendung in der Kosmetik eine recht beschränkte ist. Paraffin dient als Zusatz bei Seifen, bei Herstellung von Tätowierungen und in der Nagelpflege als Bestandteil von Nagelpolituren. Die wichtige Verwendung des Paraffins zu Injektionen, um verschiedene Korrekturen der Haut vorzunehmen, sei nebenbei erwähnt.

Ceresin (Kunstwachs, Mineralwachs) (*Ceresinum*) wird aus dem rohen galizischen Erdwachs, dem Ozokerit, gewonnen. Das dunkelbraune-grünlich-schwarze Erdwachs wird durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 120—180° C von den färbenden Stoffen und begleitenden Harzen befreit, und durch weitere Behandlung mit Entfärbungs- und Entsäuerungspulver (von der Blutlaugensalzfabrikation stammend) gereinigt. Durch Wiederholen dieser Operation erhält man ein vollkommen weißes Produkt, dessen Wert sich nach dem Schmelzpunkt richtet. — Das reine Ceresin ist dem weißen Bienenwachs sehr ähnlich, wenig kristallinisch, in der Wärme knetbar und läßt sich kleben. — Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,912—0,934, sein Schmelzpunkt liegt zwischen 60—80° C. Ceresin besteht der Hauptmasse nach aus amorphen Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} , den Isoparaffinen, welche den normalen Kohlenwasserstoffen des Paraffins isomer sind. — Ceresin wird häufig mit Paraffin verfälscht. Unterschiede von letzterem sind durch das höhere spezifische Gewicht sowie durch den höheren Schmelzpunkt gegeben. Ein noch besseres Erkennungsmittel bildet aber die Bestimmung

¹⁾ Petrol. 1911 7 S. 409.

²⁾ D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 4. Aufl. 1913 S. 352 und Chem. Ztg. 1901 25 Nr. 95.

³⁾ D. Holde, 4. Aufl. S. 354.

⁴⁾ Ebenda S. 354.

des Brechungsexponenten, welcher bei Ceresin bedeutend höher ist als bei Paraffin¹⁾.

In der Kosmetik findet Ceresin vielfache Verwendung bei Herstellung von Salben, Cremes für Haut- und Haarpflege, sowie bei Bereitung von Fettschminken. Es wird zumeist in Begleitung von weißem Wachs und Walrat in Anwendung gebracht. Große Mengen Ceresin werden auch zur Herstellung des künstlichen Vaselins, einer wichtigen Salbengrundlage, verbraucht.

Wachsorten.

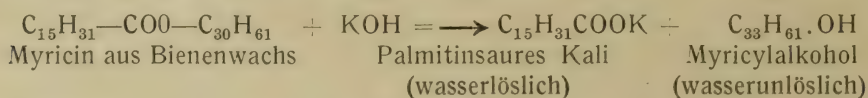
Allgemeines und Zusammensetzung.

Unter Wachsorten versteht man im allgemeinen die Fettsäureester der ein- zuweilen auch zweiwertigen höheren Alkohole mit langen offenen Ketten. Neben diesen Fettsäureestern enthalten einige Wachse auch noch freie Fettsäuren, freie Wachsalkohole und höher schmelzende Kohlenwasserstoffe.

In ihren Eigenschaften stehen die Wachsorten den Fetten in mancher Beziehung sehr nahe. Es sind feste, mitunter niedrig schmelzende, weiße, kristallinische Massen, sie lassen sich mit den Fetten in allen Verhältnissen zusammenschmelzen und fühlen sich fettig an. In Wasser sind sie unlöslich, geben aber leicht Emulsionen und lösen sich in den üblichen organischen Mitteln besonders in der Wärme leicht auf. Ihre Lösungen erzeugen auf Papier ebenfalls einen bleibenden durchscheinenden Fleck. Die reinen Wachsorten geben, wenn sie frei von fettartigen Substanzen sind, beim Erhitzen keinen charakteristischen Akroleingeruch und werden auch durch die Einwirkung von Luft und Licht nicht ranzig.

Die Wachsorten sind im Pflanzenreich sehr verbreitet, aus dem Tierreich stammen hingegen Walrat, Wollwachs und Bienenwachs.

Die Wachsorten zerfallen bei der Verseifung mit alkoholalkalischen Mitteln in Fettsäuren und in einwertige höhere Alkohole, z. B.:



Manche Wachsorten, wie chinesisches Wachs, Walrat usw. sind sehr schwer verseifbar und muß ein großer Überschuß an Alkali angewendet werden. Verhältnismäßig glatt und leicht erfolgt die kalte Verseifung der Wachse nach Henriques²⁾.

Die wichtigsten Bestandteile der Wachsorten sind:

A. Fettsäuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

Palmitinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ $F = 62,6^\circ$

Stearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ $F = 69,3^\circ$

Cerotinsäure $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ $F = 78,5^\circ$

Mellissinsäure $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ $F = 91^\circ$

B. Fettsäure der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$

Coccerinsäure $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_3$ $F = 92-93^\circ$

¹⁾ Vgl. J. Marcusson u. H. Schlüter, Chem. Ztg. 1907 **31** S. 348 und D. Holde, Unters. d. Kohlenwasserstofföle und Fette 1913, 4. Aufl. S. 314ff.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1895 S. 721; Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsorten 1908, 5. Aufl. S. 130.

C. Alkohole $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ $F = 50^\circ$ Cerylalkohol $C_{26}H_{54}O$ $F = 79^\circ$ Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ $F = 85-88^\circ$ Cerosin $C_{24}H_{48}O$ D. Zweiwertiger Alkohol der Reihe $C_nH_{2n+1}(OH)_2$ Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$ $F = 101-104^\circ$.

Von den zusammengesetzten Estern, welche die Hauptbestandteile der Wachse bilden, seien folgende angeführt:

Palmitinsäure-Cetylester (Cetin) $C_{15}H_{31}-COO-C_{16}H_{33}$ $F = 53,5^\circ$ im Walrat.Palmitinsäure-Cerylester $C_{15}H_{31}-COO-C_{26}H_{53}$ $F = 79^\circ$.

Palmitinsäure-Myricylester (Myrcin) $C_{15}H_{31}-COO-C_{30}H_{61}$ $F = 72^\circ$ im Bienenwachs.

Cerotinsäure-Cerylester $C_{25}H_{51}-COO-C_{26}H_{53}$ $F = 82,5^\circ$ im Chinesischen Wachs.

Stearinsäure-Cetylester $C_{17}H_{35}-COO-C_{16}H_{33}$ $F = 55-60^\circ$.

Coccerinsäure-Coccerylester (Coccerin) $C_{30}H_{60} \begin{cases} COO-H_{61}C_{30}O \\ COO-H_{61}C_{30}O \end{cases}$ $F = 106^\circ$ im

Cochenillewachs.

Im Wollfett finden sich noch eine Anzahl wachsartiger Körper, welche sich aber von den eigentlichen Wachsorten dadurch unterscheiden, daß sie als Ester von höheren Fettsäuren mit Cholesterinen aufzufassen sind.

Cholesterin selbst, der Hauptbestandteil der Gallensteine, ist im menschlichen und tierischen Organismus sehr verbreitet, auch die Ester des Cholesterins sind im Organismus der Lebewesen, insbesondere im Blutserum und Wollfett weit verbreitet.

Cholesterin bildet schöne weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 147° , es ist optisch aktiv und zwar linksdrehend; seine empirische Formel ist $C_{26}H_{44}O$. Seine Konstitution ist noch nicht vollständig aufgeklärt; es dürfte 4 gesättigte hydrierte Ringe enthalten. Außer dem Cholesterin finden sich noch andere analoge Substanzen, wie Isocholesterin und Phytosterin in Form von Estern in animalischen Wachsen vor. Als wichtigste Cholesterinester wären anzuführen:

Cholesteryl-Oleat $C_{17}H_{33}COOC_{26}H_{43}$ $F = 41^\circ$ } Im Blutserum und in geringen
 Cholesteryl-Palmitat $C_{15}H_{31}COOC_{26}H_{43}$ $F = 77^\circ$ } Mengen im Wollfett.

Cholesteryl-Stearat $C_{17}H_{35}-CO-OC_{26}H_{43}$ $F = 65^\circ$ im Wollfett.Isocholesteryl-Stearat $C_{17}H_{35}-COOC_{26}H_{43}$ $F = 72^\circ$ im Wollfett.

Wollfett ist nur schwer verseifbar; besser gelingt die Spaltung dieser Ester in benzolischer oder ätherischer Lösung durch Natriumalkoholat oder beim Kochen mit starken alkoholischen Laugen unter Druck¹⁾. Die Fettsäuren des Wollfettes geben sehr leicht Laktone. In den flüssigen Wachsen des Walratöles sind auch Ester von höheren ungesättigten Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ mit ungesättigten Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n}O$ aufgefunden worden.

Gewinnung der Wachsorten.

Die technische Gewinnung der Wachse steht noch auf einer sehr niederen Stufe der Entwicklung und werden dieselben nach alten einfachen Methoden

¹⁾ Vgl. Kossel-Obermüller u. DRP. Nr. 55057 v. 3. Juli 1890 u. Chem. Ztg. 1891 S. 185.

erhalten. So wird Walrat aus dem Walratöl des Pottwales durch bloßes Ausfrieren und hydraulisches Auspressen des erhaltenen rohen Walrates und Reinigen desselben mit Alkohol und Tierkohle gewonnen. Das gelbe Bienenwachs wird durch nasses oder trockenes Ausschmelzen aus den Honigwaben erhalten; letztere werden schließlich noch ausgepreßt und mit Lösungsmitteln extrahiert (Extraktionswachs). Durch weiteres Umschmelzen unter Wasser, sowie durch Behandlung mit Mitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd, Tierkohle, Bleicherde, oder durch Aussetzen dem Sonnenlichte in Gegenwart geringer Mengen Terpentinöl, kann das gelbe Rohwachs weiter gereinigt und weiß gebleicht werden.

Wollwachs ist der neutrale Anteil des rohen Wollfettes. Es wird aus der rohen Schafwolle durch Behandlung mit verdünnten Soda-, Seifen- oder Ammonkarbonatlösungen anlässlich der Wollwäsche gewonnen. Die erhaltenen Wässer werden durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und das rohe Wollfett abgeschieden. Es kann übrigens auch durch bloße Extraktion der Rohwolle mit Benzin, Benzol, oder Schwefelkohlenstoff erhalten werden. Durch Reinigung des rohen Fettes nach verschiedenen z. T. patentierten Verfahren¹⁾ erhält man reines Wollfett oder Alapurin. Dasselbe hat die Eigenschaft Wasser in großen Mengen unter Bildung haltbarer Emulsionen aufzunehmen und vorzügliche Salben zu liefern. Das bekannte Lanolin ist Wollfett mit 22—25% Wassergehalt.

Untersuchung der Wachse.

Die Untersuchung der Wachse erfolgt analog wie die der Fette durch Ermittlung ihrer physikalischen und chemischen Konstanten, sowie ihrer fremden Beimengungen. Es kommen in Betracht die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, Schmelz- und Erstarrungspunkt, Brechungsvermögen, Drehungsvermögen (bei Wollfett), Löslichkeit in absolutem Alkohol bei bestimmter Temperatur, Verseifungszahl, Säurezahl, Ätherzahl, Verhältniszahl nach Hübl (welche das Verhältnis der Säure- zur Ätherzahl vorstellt und die bei ein- und demselben Wachs eine Konstante ist), ferner Reichert-Meißelsche Zahl, Hehnersche Zahl, Azetylzahl und auch die Hüblsche Jodzahl. Die Wachse zeichnen sich allgemein durch niedrigere Verseifungszahlen als die Fette aus. Auch ihre Jodzahlen sind nur gering.

In dem unverseifbaren Anteil der Wachse können neben den normal vorkommenden höheren festen Alkoholen und Cholesterinen auch Kohlenwasserstoffe durch absichtliche Beimengung enthalten sein.

Zur Bestimmung des unverseifbaren Anteils im Wachs wird dasselbe wie üblich verseift und die vorher neutralisierte Seifenlösung mit Äther bzw. Petroläther ausgeschüttelt. Cholesterin und Phytosterin lassen sich mikroskopisch durch ihre charakteristischen Kristallformen erkennen. Cholesterin und auch Wollfett gibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure eine rotviolette Färbung, die in dunkelgrün übergeht (Liebermannsche Cholesterolreaktion), während beim Schütteln mit Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure sich ersteres blutrot färbt und stark grüne Fluoreszenz zeigt (Hager-Salkowskische Reaktion).

Die aliphatischen Alkohole und Cholesterine sowie die Kohlenwasserstoffe im Unverseifbaren des Wachses können durch ihr Verhalten gegenüber Essigsäureanhydrid unterschieden werden.

Unverseifbarer Anteil in Essigsäureanhydrid in der Wärme vollständig löslich, beim Abkühlen keine Ausscheidung, enthält nur „aliphatische“ Alkohole.

¹⁾ Langbeck, Journ. Soc. Chem. Ind. 1890 S. 356.

Unverseifbarer Anteil in Essigsäureanhydrid in der Wärme löslich, beim Abkühlen aber teilweise Ausscheidung, zeigt neben aliphatischen Alkoholen auch die Gegenwart von Cholesterin an.

Unverseifbarer Anteil in Essigsäureanhydrid in der Wärme nur unvollständig löslich, deutet auf die Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin und Ceresin hin; dieselben scheiden sich auf der Oberfläche des Essigsäureanhydrids ab.

Zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen Kohlenwasserstoffe neben den aliphatischen höheren Alkoholen kann die Methode von A. und P. Binsine¹⁾ und Hell²⁾ dienen, welche darauf beruht, daß beim Erhitzen der höheren aliphatischen Alkohole mit Natronkalk, Wasserstoff frei wird, der gemessen werden kann: z. B. $C_{16}H_{31}OH + NaOH = C_{16}H_{31}O_2Na + H_2$. Cholesterine und Kohlenwasserstoffe werden dabei nicht verändert.

Paraffin und Ceresin im Wachs kann auch nach Weinwurm³⁾ durch die Löslichkeit der unverseifbaren aliphatischen Alkohole in Glycerin nachgewiesen werden.

Kolophonium bzw. Harzzusatz zum Wachs wird durch die Morawskische Reaktion⁴⁾ in dem mit 70%igen Alkohol gewonnenen Auszug nachgewiesen.

Wachsarten.

Bienenwachs (*Cera flava*). Das aus den Honigwaben ausgeschmolzene rohe Wachs ist brüchig und körnig, gelblich bis gelb gefärbt, besitzt einen angenehmen Honiggeruch und ist fast geschmacklos. Bei niederer Temperatur ist es spröde. Durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser kann es gereinigt und in Form von Körnern, Fäden oder Bändern an der Sonne gebleicht werden (Weißes Wachs, *Cera alba*). Dieses ist schwach gelblich bis rein weiß, geruch- und geschmacklos, etwas durchscheinend und besitzt glatten Bruch. Ein kleiner Zusatz von Talg oder Terpentinöl beschleunigt den Bleichprozeß an der Sonne erheblich und macht das Wachs rein weiß. Man kann auch gelbes Wachs mit Tierkohle, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd bleichen. Wachs fühlt sich nicht fettig an, erzeugt aber geschmolzen auf Papier gebracht einen bleibenden durchscheinenden Fettfleck. Gelbes Bienenwachs enthält immer Pollenkörner, wodurch es auf mikroskopischem Wege in Mischungen erkannt werden kann. Bienenwachs ist der Hauptsache nach ein Gemenge von roher Cerotinsäure $C_{25}H_{51}COOH$ (Cerin) und Palmitinsäure-Myricylester (Myricin); nebenbei finden sich Kohlenwasserstoffe des Heptacosan $C_{27}H_{56}$, Hentriacosan $C_{31}H_{64}$ und geringe Mengen Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$, Cerylalkohol und Melissylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$, sowie Cerolein, eine aromatisch riechende klebrige Substanz vor.

| | | | | |
|---------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|
| Spez. Gewicht 15° C | 0,962—0,966 | für gelbes Wachs, | 0,965—0,973 | für weißes Wachs, |
| Schmelzpunkt | 62,0° C | „ „ „ | 63—64° C | „ „ „ |
| Erstarrungspunkt | 60,5° C | „ „ „ | 62° C | „ „ „ |
| Säurezahl | 18 | „ „ „ | 20 | „ „ „ |
| Ätherzahl | 72—75 | „ „ „ | 72—73 | „ „ „ |
| Verseifungszahl | 88—96 | „ „ „ | 90—94 | „ „ „ |
| Jodzahl (Hübl) | 8—11 | „ „ „ | 4 | „ „ „ |

Heißer Alkohol löst aus dem gelben Wachs fast die gesamte Cerotinsäure, welche sich beim Erkalten wieder in feinen Nadeln ausscheidet.

In warmem Äther ist das Wachs leicht löslich, scheidet sich aber in der Kälte

¹⁾ Monit. scient. 1890 S. 1127.

²⁾ Lieb. Ann. 223 S. 269.

³⁾ Chem. Ztg. 1897 S. 519.

⁴⁾ Siehe bei Nachweis von Harz in Fetten.

wieder teilweise aus. Von alkoholischem Kali wird es verseift, aber schwieriger wie die Glyzeride der Fettsäuren, wobei sich die Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe in unlöslicher Form abscheiden. Bei der trockenen Destillation von Wachs netz stehen verschiedene Kohlenwasserstoffe u. a. auch Melen $C_{30}H_{60}$.

Bienenwachs wird häufig verfälscht und zwar mit mineralischen Substanzen, Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs, Harz, Paraffin und Ceresin. Wichtig ist für die Bestimmung der Verfälschungen die Ermittlung der Verhältniszahl von Hübl. Diese gibt das Verhältnis der Ätherzahl des Waxes zur Säurezahl an, welches bei reinem Wachs eine konstante Größe ist und mit 3,7 angenommen werden kann. Ist die Verhältniszahl größer als normal, so kann Japanwachs, Carnaubawachs, Unschlitt usw. zugesetzt sein; ist sie normal, die Verseifungszahl des Waxes aber kleiner als normal, so ist auf einen Zusatz von Unverseifbarem (Paraffin oder Ceresin) zu schließen. Die zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Verfälschungen im Bienenwachs üblichen Verfahren sind sehr zahlreich und finden sich in Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., 1908, S. 1079 ff. übersichtlich angeführt.

Die Verwendung von Bienenwachs in der Kosmetik ist mannigfaltig. Das gebleichte Wachs wird in der Hautpflege zur Bereitung von Emulsionen, Hautwässern, Hautbleichmitteln, Hautcremes, Lippencremes (Cerate) und Fettschminken verwendet. Die bekannte Creme celeste ist ein Gemenge von weißem Wachs und Walrat mit Sesam- oder Mandelöl und Rosenöl, und bildet eine geschätzte Salbengrundlage für Hautsalben (Coldcream).

In der Haarpflegewird weißes Wachs bei der Herstellung von Bartwachsen, Haarölen, in Mitteln gegen Schuppenbildung verwendet, während das gelbe Wachs auch als Bestandteil von verschiedenen Haarfärbemitteln und Pomaden anzutreffen ist.

Walrat (*Oleum Cetacei* und *Sperma Ceti*, *Cetaceum*). Walrat wird aus dem Potwaltran durch Stehenlassen in der Kälte gewonnen, wobei sich der Walrat als fester Anteil abscheidet und durch Auspressen von dem flüssigen Spermacetiöl getrennt werden kann. Er bildet aus Alkohol gereinigt eine glänzende, weiße, durchscheinende, blättrig-kristallinische, spröde Masse, die geschmolzen auf Papier gebracht einen bleibenden Fettfleck verursacht. In kaltem Alkohol ist es wenig, in heißem leicht löslich. Der Hauptbestandteil des Walrates ist das bei 49—55° C schmelzende Cetin (Palmitinsäure-Cetylerster) neben geringen Mengen von ähnlichen Estern und Glyzeriden der Laurin-, Myristin- und Stearinsäure.

Spezifisches Gewicht 15° = 0,943—0,960, Schmelzpunkt 44—45° C, Erstarrungspunkt 43—44° C, Verseifungszahl 128—130, Jodzahl (Hübl) 9,3.

Walrat ist durch alkoholische Kalilauge leicht verseifbar, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich Cetylalkohol aus. — Walrat wird nur selten verfälscht, da sich seine Eigenschaften durch fremde Zusätze auffallend ändern. — In der Kosmetik findet Walrat mannigfache Verwendung für Hautwaschwässer, Emulsionen, Hautcremes, fettfreie Glyzerincreme, Lippencremes und Schminken, weiter zur Bereitung von Haarölen, Schuppensalben und Haarpomaden und zur Herstellung mannigfacher Salbengrundlagen.

Wollfett (*Lanolinum anhydricum* Liebreich). Wollfett wird entweder durch Waschen der rohen Schafwolle mit Seifenlösung und schwachen Alkalikarbonatlösungen oder durch Extraktion der Wolle mit Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Petroläther gewonnen. Im rohen Zustande bildet es eine schmierige, übelriechende gelbbraune Masse. Seine Zusammensetzung ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Von Fettsäuren¹⁾ findet sich hauptsächlich in Esterform Palmitinsäure, Cerotin-

¹⁾ G. de Sanctis, Gaz. chim. ital. 1894 24 S. 14.

säure, wenig Capron-, Ölsäure, Stearin-, Isovalerian- und Buttersäure. Nach Darmstädter und Lischütz¹⁾ auch Myristinsäure und Carnaubasäure, sowie eine Dioxyfettsäure, die Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$ und Lanopalminsäure $C_{16}H_{32}O_3$. Die Alkohole des Wollfettes sind außer Cholesterin, Isocholesterin, Cerylalkohol nach Marchetti²⁾ noch Lanolinalkohol $C_{12}H_{24}O$, und nach Darmstädter und Lischütz³⁾ Carnaubylalkohol $C_{24}H_{50}O$. Die Reinigung des rohen Wollfettes erfolgt heute nach verschiedenen patentierten Verfahren⁴⁾. Das gereinigte wasserfreie Wollfett (*Lanolinum anhydricum*) stellt eine lichtgelbe durchscheinende Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruche und salbenartiger Konsistenz dar, welche nicht ranzig wird. In Alkohol ist es nur wenig, in Chloroform und Äther leicht löslich, und nimmt bedeutende Mengen Wasser auf unter Bildung haltbarer Emulsionen. Es ist nur sehr schwer verseifbar. Wollfett mit einem Gehalt von 20—25% Wasser bildet das käufliche Lanolin. Die physikalischen und chemischen Konstanten von reinem Wollfett sind:

Spezifisches Gewicht 15° C 0.973, Schmelzpunkt 36—41° C, Erstarrungspunkt 38° C, Verseifungszahl 98—105, Jodzahl (Hübl) 11—12, Azetylverseifungszahl 109—122.

Lanolin ist schwach gelblich bis weiß, von salbenartiger Konsistenz und schwachem Geruch. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt es unter Scheidung in Wasser und Wollfett. Es läßt sich mit noch weiteren Mengen Wasser bis zu 100% unter Kneten und Mischen versetzen, ohne seine Konsistenz zu verlieren. Noch mehr Wasser lassen sich nach Zusatz von Olivenöl (bis zu 320%) einverleiben. Schweinefett nimmt dagegen nur bis zu 15% Wasser auf. Wollfett und Lanolin zeigen die charakteristischen Cholesterinreaktionen. Verfälschungen des Wollfettes sind selten und kommen hierzu nur Neutralfett und Paraffin in Betracht. Letzteres erniedrigt die Verseifungszahl und die Säurezahl, während Neutralfette durch ihren Glyzeringehalt zu erkennen sind.

Wollfett und Lanolin finden in der Kosmetik ausgedehnte Verwendung. Zufolge ihrer Beständigkeit und ihrem Vermögen sich mit viel Wasser zu mischen und dabei beständige Emulsionen und Salben zu geben, bilden sie eine der wertvollsten Salbengrundlagen; sie werden außerdem auch besser als alle anderen Fette von der Haut resorbiert.

So dient Lanolin zur Herstellung von Emulsionen (Lanolinmilch) für Lanolincremes, Hautsalben und Lippensalben. In Verbindung mit Paraffin, weißem Wachs, Walrat, Mandelöl und Kakaobutter bildet es die geschätzte Coldcreme. Auch in Salben zur Entfernung von abnormalem Haarwuchs und in Hautbleichmitteln gegen Sommersprossen, sowie in Mitteln gegen Schuppenbildung, z. B. Lanolin + desodorisiertes Petroleum wird Lanolin verwendet.

Schließlich dient Wollfett auch bei der Herstellung kosmetischer Seifen und als Zusatz bei überfetteten Seifen, sowie in der Mund- und Zahnpflege als Zusatz bei Zahnpasten. Ein Gemenge von Wollfett und Formaldehyd bildet das durch das DRP. 116 310 geschützte Lanoform, während ein Produkt aus rohem Wollfett, welches mit Kaliumpermanganat oxydiert und dann mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol extrahiert wurde, als Lanesin bezeichnet wird. Beide Produkte haben aber für die Hautpflege mehr therapeutische als kosmetische Bedeutung.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1896 9 S. 349.

²⁾ Gaz. chim. ital. 1895 25. I. 22; Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1896 29 S. 19.

³⁾ Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 1896 29 S. 618, 1474 u. 2890.

⁴⁾ C. Schmidt, DRP. Nr. 99502 u. Zus. Pat. 107732; Jaffé u. Darmstädter, DRP. Nr. 76613 v. 23. Juni 1892; Ekenberg u. Minten, DRP. 81552 u. Zeitschr. f. ang. Chem. 1895 S. 396 und DRP. 22516 v. 20. Oktober 1882, u. DRP. 38444 v. 17. Nov. 1885.

Über die Verwendung und Wirkungsweise der Fette und Öle in der Kosmetik.

Die Glyceride der höheren Fettsäuren, welche in den tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen vorliegen und die den Hauptbestandteil der Wachsorten bildenden Ester solcher Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen sind ebenso, wie die aus hoch molekularen Kohlenwasserstoffen bestehenden Mineralölprodukte gegen die Hautsubstanz chemisch indifferent.

Auch gegen Sauerstoff und Wasser sind diese Stoffe im allgemeinen beständig, abgesehen von den Glyceriden der stark ungesättigten Fettsäuren, die sich durch Einwirkung von Sauerstoff in feste, amorphe Substanzen verwandeln, und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die ebenfalls leicht der Oxydation unterliegen und dabei harzige Substanzen liefern.

Bezüglich der Beständigkeit gegen Wasser bestehen allerdings nicht unbeträchtliche individuelle Verschiedenheiten. Während die Kohlenwasserstofföle dem Wasser gegenüber absolut beständig sind, die Wachsester bei gewöhnlicher Temperatur keine in Betracht kommende Einwirkung erfahren und viele Glyceridöle, wie z. B. Gänseschmalz, Rindermarkfett, Mandelöl, Behenöl, Kakaobutter ohne eine merkliche Veränderung lange Zeit aufbewahrt werden können, erleiden einzelne tierische und pflanzliche Fette und Öle, wie z. B. Butterfett, Palmöl, Kakaofett schon bei gewöhnlicher Temperatur in relativ kurzer Zeit durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit, wahrscheinlich unter dem beschleunigenden Einfluß von aus den Rohmaterialien stammenden lipolytischen Fermenten, eine mehr oder minder weitgehende hydrolytische Spaltung; aus den entstandenen Spaltungsprodukten entstehen sekundär durch Oxydation niedrig molekulare Fettsäuren, Aldehyde, Alkohole und Ester, die sich in den nicht angegriffenen Glyceriden lösen und die unter den Namen „Ranzidität“ bekannten Erscheinungen hervorrufen.

Im Verein mit dem Umstande, daß Glyceride, Wachsester und Kohlenwasserstoffe zum mindesten für sich allein keinen Nährboden für Mikroorganismen darstellen, bilden die chemische Indifferenz gegen die Hautsubstanz und die Beständigkeit gegen die Einflüsse der Atmosphäre gewissermaßen die Vorbedingung für die Anwendung der Fette, Öle und Wachse in der Kosmetik.

Daraus ist es klar, daß die leicht oxydierbaren trocknenden Öle, wie Holzöl, Leinöl, Mohnöl, ferner Kohlenwasserstofföle, die einen größeren Gehalt an ungesättigten Verbindungen aufweisen, und schließlich Öle und Fette, die leicht ranzig werden und damit, abgesehen davon, daß sie einen unangenehmen Geruch bekommen, ihre Indifferenz gegen die Hautsubstanz verlieren, für kosmetische

Präparate nicht geeignet sind. Es ist schließlich auch selbstverständlich, daß die Fette, Öle und Wachse zum Zwecke kosmetischer Verwendung sehr sorgfältig raffiniert, insbesondere von freien Fettsäuren und anderen Ranziditätsprodukten, sowie von Eiweiß- und Schleimstoffen, die ein Substrat für die Entwicklung von Mikroorganismen bilden, und endlich auch von Resten der Raffinationsmittel (Minerälsäuren und Laugen) völlig befreit werden müssen.

In positiver Hinsicht gründet sich die kosmetische Verwendung der tierischen, pflanzlichen und mineralischen Fette, Öle und Wachse auf ihre physikalischen Eigenschaften, vor allem ihre Nichtflüchtigkeit, ihr starkes Adhäsionsvermögen und ihre hohe Viskosität. Sie bilden daher auf der Haut verrieben, nicht trocknende, festhaftende Überzüge und halten sich in kapillaren Ritzen, Sprüngen und Gängen. Die einzelnen chemischen Individuen, aus welchen sie bestehen, besitzen einen sehr verschiedenen Grad der inneren Reibung, der von der Molekulargröße und der chemischen Konstitution abhängig ist, — so haben z. B. die Glyzeride der ungesättigten Säuren eine geringere, die Glyzeride der Oxysäuren eine weitaus größere Viskosität, als die entsprechenden gesättigten, nicht hydroxylierten Verbindungen — und es können somit, da Glyzeride, Wachsester und Kohlenwasserstoffe mit geringen Ausnahmen in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, durch geeignete Auswahl und Mischung Produkte von jedem gewünschten Viskositätsgrad erzielt werden.

Diese Eigenschaften: großes Adhäsionsvermögen, hohe Viskosität und Nichtflüchtigkeit machen die Fette und Wachse zu reibungsvermindernden Stoffen, Schmiermitteln, wovon nicht nur in der Maschinentechnik, sondern auch bei der kosmetischen Massage Gebrauch gemacht wird.

Alle in diese Gruppen gehörigen Stoffe sind ferner wasserunlöslich, sogar wasserabstoßend und schützen daher auf der Haut verrieben diese vor der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit und, da sie, wie bereits erwähnt, keinen Nährboden für Bakterien darstellen, auch vor dem Eindringen der Mikroorganismen, kurz gesagt, vor den schädlichen Einflüssen der Atmosphäre. Aus eben demselben Grunde hemmen sie aber auch die Wasserabgabe des Körpers durch die Haut, ohne jedoch die Transpiration vollständig zu unterbinden, da sie ja die Poren nur in Form eines dünnen Häutchens überdecken, das schon bei schwachem inneren Überdruck zerreißt und die Hautausscheidungsprodukte austreten läßt, um sich sofort wieder zu schließen. Die Folge der Hemmung der Wasserverdunstung ist eine Verminderung der Wärmeabgabe und somit Energieverlustes, wovon, wie bekannt, von altersher zum Schutze gegen Kälte Gebrauch gemacht wird.

In zahlreichen Präparaten wird von dem Lösungsvermögen der Fette und Öle für verschiedene kosmetisch wirksame Substanzen, wie z. B. Benzoessäure, Salizylsäure, Naphthol, ätherische Öle, Kampfer, Ichthylol Anwendung gemacht, um diese in gleichmäßig fein verteiltem Zustande auf der Haut zu fixieren (z. B. fettlösliche Farbstoffe in Schminken) bzw. mit ihr in dauernden, innigen Kontakt und zur chemischen Einwirkung zu bringen.

Infolge ihrer viskosen Beschaffenheit vermögen sie ferner auch feinpulvrige unlösliche Stoffe in Form haltbarer Suspensionen aufzunehmen und werden verwendet, um auch solche Stoffe, sei es zum Zwecke der chemischen Einwirkung (z. B. Zinkoxyd, Quecksilberpräzipitat, Wismutsubnitrat, Schwefel) oder zur Bildung eines deckenden Überzuges (z. B. Talk, Bariumsulfat, Kreide, Stärke in Schminken und Fettpudern) auf der Haut festzuhalten.

Ihr Lösungsvermögen für andere Fette, Lipide und Fettsäuren wird auch benutzt, um die wasserunlöslichen Absonderungen der Haut (verschmutzten Haut-

talg, Schweißsäuren) von der Haut zu entfernen, falls die Verwendung von Wasser und Seife nicht tunlich erscheint.

Obwohl, wie bemerkt, in Wasser nicht löslich, können Fette und Wachs durch Vermittlung gewisser Stoffe mit Wasser oder wäßrigen Lösungen dauernd haltbare Emulsionen der verschiedensten Konsistenz liefern, wobei die wäßrige Flüssigkeit sowohl das Dispersionsmittel, wie auch die disperse Phase bilden kann. Als solche die Emulsionierung vermittelnde, besser gesagt, die mechanisch (etwa durch Schütteln) erzeugte Emulsion stabilisierende Stoffe kommen hauptsächlich Alkalien, alkalisch reagierende Salze, ferner hochmolekulare Alkohole, wie Cholesterin oder Cerylalkohol, dann wasserlösliche Eiweißstoffe, Schleimstoffe, Gummi, insbesondere Alkali- und Ammoniumseifen, überhaupt Emulsionskolloide in Betracht. Die größte Emulgierbarkeit zeigt das Wollfett, das für sich allein bis zu 100%, gemischt mit Paraffin und Zeresin bis zu 300% Wasser aufzunehmen vermag, ohne des Zusatzes eines besonderen der oben angeführten Stabilisatoren zu bedürfen. Es liegt dies daran, daß das Wollfett selbst schon einen ganz hervorragend wirksamen Stabilisator, das Oxycholesterin enthält. Dieser kann aus dem Wollfett isoliert werden und dazu dienen, auch anderen Fetten eine hohes Wasseraufnahmevermögen zu verleihen. Ein derartiges Präparat ist das Eucerin, das bis zu 600% Wasser aufnehmen kann.

In der Kosmetik dienen solche Emulsionen entweder wie die nur wenig Fettstoffe und zwar als disperse Phase enthaltenden Präparate (z. B. Mandelmilch, Mohnmilch) dazu, das Fett der Haut in so feiner Verteilung zuzuführen, wie es bei Applikation von reinem Fett selbst durch intensivstes Verreiben nicht möglich wäre, oder wie die viskosen Präparate, bei welchen der Fettstoff als Dispersionsmittel fungiert, (die meisten Cremes) dazu, um auf der Haut durch längere Zeit wäßrige Flüssigkeiten in feiner Verteilung festzuhalten, sei es zu dem Zwecke, dem Körper durch allmähliche Verdunstung des emulgierten Wassers Wärme zu entziehen (Kühlsalben), sei es zu dem Zwecke, im Wasser gelöste Heilmittel auf die Haut einwirken zu lassen.

Schließlich haben Fette und Wachse noch die Fähigkeit, in die oberen Schichten der Epidermis einzudringen. In welcher Weise dies geschieht, ob es bloß ein mechanisches Eindringen, eine Kapillaritätserscheinung ist, oder als Aufnahme durch die Hautsubstanz in der Art einer kolloidalen Lösung in den Keratinen der Epithelzellen gedacht werden muß, ist allerdings noch dahingestellt, jedenfalls aber wird die Haut dadurch aufgehellte, weich, geschmeidig, verliert eine etwa vorhandene abnorme Spannung, erhält Glanz und frisches Aussehen. Diese Aufnahmefähigkeit geht nach manchen Autoren aber noch weiter, insofern als äußerlich applizierte Fette durch die Haarfollikel auch in die tieferen Hautschichten, das Corium und die Fetthaut eindringen und durch die Lymphbahnen in das Blut gelangen sollen, woraus sich die nach lange fortgesetzten, methodischen Fetteinreibungen beobachtete Zunahme des Körpergewichtes und Besserung des Aussehens erklären würde.

Auch bezüglich der Schnelligkeit der Aufnahme zumindest in die äußeren Epidermisschichten zeichnet sich das Wollfett ganz besonders aus. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß dieses ebenso wie das Eigenfett der Hornschicht einen hohen Gehalt an Cholesterinestern besitzt, da ja von vornherein angenommen werden muß, daß die Haut für das Fett, welches in der Zusammensetzung ihrem Eigenfett am nächsten kommt, das größte Resorptionsvermögen besitzt. Die mineralischen Fette und Wachse hingegen, die in anderer Beziehung, nämlich was die Beständigkeit betrifft, gewiß große Vorzüge gegenüber den tieri-

schen und pflanzlichen Fetten und Ölen besitzen, zeigen als sozusagen gänzlich körperfremde Substanzen eine weitaus geringere Resorbierbarkeit.

Der Umstand, daß die Fette und Wachse in die Haut eindringen, ohne selbst chemisch auf sie zu wirken oder physikalisch (etwa durch Wasserentzug) eine Reizwirkung zu äußern, macht sie zusammen damit, daß durch geeignete Mischung von festen und flüssigen Repräsentanten der Klasse jeder gewünschte Grad der Viskosität und Schmierfähigkeit erzielbar ist und daß sie leicht wieder entfernt werden können, als Vehikel für Substanzen, die chemisch auf die Haut einwirken sollen, besonders wertvoll, so daß sie wohl die wichtigsten und am häufigsten verwendeten Salbengrundlagen darstellen.

Was die weitere experimentelle wissenschaftliche Behandlung der Fettverwendung in der kosmetischen Technik anlangt, kämen vor allem exakte Untersuchungen über die Art der Fettresorption durch die Haut und die Relation zwischen Zusammensetzung einerseits, Resorptionsgeschwindigkeit und Tiefenwirkung andererseits in Betracht. Auch durch Auffindung neuer, gegen die Haut indifferenter, besonders wirksamer Emulsionsstabilisatoren und von Methoden, um willkürlich Fett oder Wasser unabhängig von der relativen Menge zum Dispersionsmittel respektive zur dispersen Phase zu machen, wäre eine Förderung der kosmetischen Technik zu erwarten. Endlich wäre natürlich auch die Herstellung von neuen Fettderivaten, welche die angeführten physikalischen Eigenschaften besitzen, jedoch, wie die bereits bekannten Schwefel- und Chlorschwefelöle, eine spezifische dermatotherapeutische Wirkung üben, möglich.

Auch das Glycerin ist gegen die Hautsubstanz chemisch indifferent und gegen Wasser und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur absolut beständig.

Seine Verwendung in der Kosmetik gründet sich auf seine physikalischen Eigenschaften: Es ist bei den in Betracht kommenden Temperatur- und Druckverhältnissen nicht flüchtig, hat großes Adhäsionsvermögen, ist ziemlich viskos und bildet daher auf der Haut verrießen einen gleichmäßigen, schlüpfrigen, nicht eintrocknenden Überzug. Es dringt leicht in die äußere Epidermisschichte ein und macht dabei die Haut weich, geschmeidig und durchscheinend.

Im Gegensatz zu den Fetten, Ölen und Wachsen ist es mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar und kann daher ohne weiteres wäßrigen oder alkoholischen Lösungen kosmetisch wirksamer Stoffe zugesetzt werden.

Da das Glycerin stark hygroskopisch ist — es zieht aus der Luft bis 100% Wasser an — und seine konzentrierten Lösungen infolge des relativ niedrigen Molekulargewichtes einen hohen osmotischen Druck besitzen, wirkt es auf tierisches Gewebe, natürlich auch auf die Haut stark wasserentziehend. Infolge dieser Saugwirkung tritt bei Einreibungen mit unverdünntem Glycerin ein verstärktes Zuströmen von Blut in die kapillaren Arterien der Haut ein, das sich durch intensives Wärmegefühl und Rötung bemerkbar macht und bei längerer Einwirkung stärkere Reiz- und Entzündungserscheinungen zur Folge hat. Es dürfen daher nur solche Glycerinlösungen kosmetisch verwendet werden, deren osmotischer Druck nicht oder nur wenig höher ist, als der der Zellflüssigkeit.

Das Glycerin zeichnet sich schließlich dadurch aus, daß es ein ziemlich bedeutendes Lösungsvermögen für viele kosmetisch wirksame Stoffe, wie z. B. Natriumkarbonat, Borax, Alkali- und Erdalkalisulfide, Alaun, Bleizucker, Borsäure, Tannin usw. besitzt und es eignet sich daher, um diese Stoffe in konzentrierter, nicht eintrocknender Lösung auf die Haut zur Einwirkung zu bringen. Diese Einwirkung ist um so intensiver, als, wie erwähnt, das Glycerin sehr leicht resorbiert wird und daher als Salbengrundlage den gelösten Kosmetica eine bedeutende Tiefenwirkung vermittelt. Zur Erzielung der Salbenkonsistenz erhält es dabei

zweckmäßig einen entsprechenden Zusatz von Stärke oder Traganth (*Unguentum glycerini*).

Die kosmetische Verwendung der Seifen (Näheres siehe im Kapitel: „Die kosmetischen Seifen“) beruht vor allem auf ihrer Reinigungswirkung, die darin besteht, daß sie, wie schon früher erwähnt, in ganz hervorragendem Maße die Fähigkeit besitzen, Fette, Öle und Lipoide, aber auch andere wasserunlösliche Stoffe, die ebenso wie jene infolge ihres Aufsaug- und Adhäsionsvermögens, ihrer Viskosität und Nichtflüchtigkeit leicht mineralischen Detritus, Kohlenstoffteilchen und andere pulverförmige Substanzen festhalten, von den Körperflächen, an welchen sie adhäreren, abzulösen und sie zugleich mit den festen Schmutzteilen im Waschwasser zu emulgieren resp. suspendieren.

Bei der Hautreinigung haben die Seifen aber nicht bloß die Ablösung und Entfernung des akzessorischen Schmutzes, sondern vielmehr auch die Wegschaffung der wasserunlöslichen Bestandteile der Hautsekrete (Hauttalg, Schweißsäuren) und die durch diese fettigen Sekrete auf der Haut festgehaltenen, bereits abgestoßenen Epidermiszellen zu vermitteln.

Der Mechanismus des Waschprozesses ist allerdings bis jetzt noch nicht völlig klargestellt; so viel ist jedoch sicher, daß die Kolloidnatur der Seifen, insbesondere die geringe Oberflächenspannung und daher große Netzkraft ihrer wäßrigen Lösungen sowie vielleicht auch der Umstand, daß die Seifen durch Wasser hydrolytisch gespalten werden, eine ausschlaggebende Bedeutung besitzt.

Diese hydrolytische Spaltung hat jedoch noch eine besondere physiologische Wirkung der Seifen auf die Haut zur Folge: Alle alkalischen Substanzen haben nämlich, abgestuft nach der Stärke ihrer alkalischen Reaktion, d. h. nach der Größe der Hydroxylionen-Konzentration ihrer Lösungen, eine mehr oder weniger ausgeprägte zerstörende Wirkung auf die den Hauptbestandteil der Epidermiszellen bildenden Keratine, indem sie diese anfänglich in einen Quellungszustand überführen und weiter bei längerer und intensiverer Einwirkung völlig auflösen. Die stärkste keratolytische Wirkung besitzen natürlich die Alkalihydroxyde, eine schwächere, entsprechend der geringeren Löslichkeit oder elektrolytischen Dissoziation, die Erdalkalihydroxyde, das Ammoniak und schließlich die Alkalisalze der schwachen Säuren wie z. B. die Alkalikarbonate, -sulfide und -silikate, die durch Wasser in nicht oder nur wenig dissoziierte freie Säure oder saures Salz und weitgehend ionisiertes Alkalihydroxyd zerfallen. Auch die höher molekularen Fettsäuren (die Harzsäuren, die bei der Seifenherstellung oft mit verwendet werden, verhalten sich ebenso) sind sehr schwache Säuren und ihre Alkalisalze, die gewöhnlichen Seifen, werden daher durch Wasser gespalten, so daß das System Seife-Wasser Hydroxylionen enthält und infolgedessen eine schwach keratolytische Wirkung besitzt: die Epidermis wird erweicht, zur Quellung gebracht, schon in Abstoßung begriffene Epidermiszellen werden abgelöst und mit ihnen auch die in der korrodierten Schichte eingekisteten Bakterien entfernt.

Ebenso wie auf die Haut wirkt die Seife auch auf andere Epidermialgebilde erweichend und quellend und wird aus diesem Grunde beim Rasieren benützt, um die Haare leicht schneidbar zu machen und ein Abbrechen oder Zersplittern der Haarschäfte zu verhüten.

Diese keratolytische Wirkung, die sich schon beim gewöhnlichen Waschprozesse äußert, kann durch intensivere Seifenanwendung (z. B. Einschaumen der Haut und darauf folgendes trockenes Abwischen, Eintrocknenlassen des Seifenschaumes oder mit konzentrierten Seifenlösungen getränkte Umschläge), durch Gebrauch der stärker wirkenden Kaliseifen an Stelle der gewöhnlich verwendeten Natronseifen, ferner durch Zusatz anderer alkalisch reagierenden Salze, wie Soda,

Pottasche oder von freiem Alkali verstärkt werden. Dies ist überall dort angezeigt, wo eine übermäßige Fettabsonderung (Seborrhoe, Akne, Komedonen) oder Schweißabsonderung oder abnormal gesteigerte Hornzellenbildung (schuppene Dermatosen) vorliegt.

Für die Pflege gesunder Haut ist eine verstärkte keratolytische Wirkung nicht erwünscht und es wird daher von einer guten Toiletteseife verlangt, daß sie von dem Alkaliüberschuß, der aus technischen Gründen bei der gewöhnlichen Methode der Kernseifenherstellung aus Neutralfetten verwendet werden muß, vollständig befreit sei.

Aber schon die alkalische Reaktion, welche die Lösungen der neutralen, d. h. kein zusätzliches freies Alkali enthaltenden Seifen zeigen, ist für empfindliche Haut zu stark und es wurde daher vielfach versucht, durch Beimengung bestimmter Stoffe zu den Seifen die keratolytische Wirkung zu vermindern. So schlug Unna vor, die Seife mit einem Überschuß an Fett zu bereiten, in der Meinung, daß das bei der Hydrolyse in Freiheit gesetzte Alkali das Neutralfett verseifen und so selbst aufgebraucht werden würde. Obwohl nun diese Erwartung nicht zutrifft, da bei den in Betracht kommenden Temperaturen und Konzentrationen zweifellos keine Verseifung eintritt, erfüllt diese Überfettung (jetzt wird gewöhnlich Lanolin den fertigen neutralen Seifen zugesetzt) doch einigermaßen den Zweck der Herabsetzung der Reizwirkung. Es ist dies vielleicht dadurch zu erklären, daß durch das Überfett die durch die Waschung entfettete Haut unmittelbar darauf wieder eingesalbt wird.

Auch der Zusatz von Albumosen verfolgt den gleichen Zweck und bewirkt ebenfalls eine Milderung der Reizwirkung.

Die Zahl der Stoffe, die zur Entfaltung irgend besonderer Wirkungen als Seifenzusätze empfohlen wurden, ist Legion. Sehr viele davon sind völlig wertlos, manche erfüllen den gewünschten Zweck, wie z. B. die mechanisch wirkenden resp. Schmutz adsorbierenden Zusätze (Ton, Bolus, Schwerspat, Gips, Kreide, Asbest, Holzmehl usw.), oder die fettlösenden Zusätze (Benzin, Petroleum, Terpentinöl, Chlorkohlenwasserstoffe). Eine besondere Bedeutung besitzen jedoch die medikamentösen und desinfizierenden Zusätze. Da nämlich die Seife die Hornschichte der Haut erweicht und auflockert, ja selbst die darunter liegenden Schichten zur Schwellung bringt, muß angenommen werden, — und diese Annahme ist, wie vielfache Erfahrungen beweisen, gerechtfertigt, — daß Stoffe, die gleichzeitig mit der Seife auf die Haut zur Wirkung gelangen, leicht und tief eindringen. Auf Grund dieser Tatsache ist für Desinfektions- und Hautheilmittel die Applikation gemeinsam mit Seife vorgeschlagen worden. So entstanden die desinfizierenden und medikamentösen Seifen, wie z. B. Karbol-, Sapol-, Naphthol-, Perborat-, Natriumsuperoxyd-, Formaldehyd-, Salizylsäure-, Resorzin-, Ichthylol-, Schwefel-, Teer-, Kampferseifen und andere mehr, bei welchen durch die intensivierende Wirkung der fettsauren Alkalien die Herabsetzung der Applikationsdauer ermöglicht ist. So konnte die vielfach unangenehm empfundene länger dauernde Verwendung von Salben durch die bloß kurze Zeit währende Einschäumung ersetzt werden. Aber auch bei der Herstellung von Salbengrundlagen wird öfter zur Erhöhung der Tiefenwirkung der Medikamente Seife mitverwendet (z. B. Tuberkulin-, Thiosinamin-, Quecksilber-, Jodkalium-, Ichthylsalbenseifen).

Der Anwendungsmöglichkeit dieser Applikationsformen ist allerdings durch die Reaktionsfähigkeit der Alkalijonen der Seife eine Grenze gesetzt und es muß in jedem einzelnen Falle untersucht werden, ob nicht eine unerwünschte Reaktion des Medikamentes mit der Seife stattfindet, wobei zu bemerken ist, daß diese Um-

setzung in manchen Fällen erst nach längerem Lagern oder gar erst bei der Verwendung, d. h. bei Wasserzusatz in Erscheinung tritt.

Auf dem Gebiete der Chemie und Physik der Seifen und ihrer Anwendung in der Kosmetik sind noch zahlreiche offene Fragen, die der Lösung durch systematische wissenschaftliche Behandlung harren. Vor allem ist, wie erwähnt, der Waschvorgang selbst noch nicht eindeutig klargestellt und dessen restlose Erforschung würde einerseits die Lösung manches anderen Problems erleichtern und andererseits gegebenenfalls die Herstellung eines vollwertigen Seifenersatzes ermöglichen.

Es ist hier nicht der Platz, die Probleme ins Detail zu erörtern und es möge nur hervorgehoben werden, daß es sich, soweit die kosmetische Anwendung in Betracht kommt, darum handeln würde, die Waschkraft der Seife zu erhöhen, ohne ihre Reizwirkung zu verstärken, ferner darum, die keratolytische Eigenschaft in wirksamer Weise zu vermindern, ohne die Waschkraft und das Schaumvermögen zu schädigen und endlich darum, der Seife noch die eine oder andere besondere Eigenschaft zu erteilen. Prinzipiell könnten alle diese Probleme in zweifacher Weise gelöst werden, nämlich entweder durch Zusatz fremder Stoffe oder durch Modifikationen am Seifenmolekül selbst. Was die Zusätze betrifft, wäre außerdem noch eine zusammenfassende Bearbeitung der Frage nach der Möglichkeit der Inkorporation, der Haltbarkeit, der eventuellen Umsetzung mit dem Waschwasser und der Verträglichkeit verschiedener gleichzeitiger Zusätze von großem Interesse.

Benutzte Literatur.

- Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl. 1908.
Gustav Hefter, Technologie der Fette und Öle, 1910.
Dr. J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, 1905.
Dr. H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, 8. Aufl. 1914.
Dr. D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 4. Aufl. 1913.
Dr. Adolf Jolles, Chemie der Fette vom physiologisch chemischen Standpunkte, 2. Aufl. 1912.
Dr. Heinrich Paschkis, Kosmetik für Ärzte, 2. Aufl. 1893.
Dr. Edmund Saalfeld, Kosmetik, ein Leitfaden für prakt. Ärzte, 3. Aufl. 1912.
Gustav Hell, Pharmazeut.-techn. Manuale, 4. Aufl. 1910.

Kapitel 7.

Die Chemie der kosmetischen Seifen.

Von Dr. A. Ganswindt-Dresden-Klotzsche.

Die Bezeichnung „kosmetische Seifen“ ist, obwohl an sich vollkommen korrekt, bisher nur wenig gebräuchlich. Diese Seifen, welche der Schönheitspflege, insbesondere der Hautpflege, gewidmet sind, werden in der Literatur gewöhnlich als Toiletteseifen oder Luxusseifen, neuerdings auch als Feinseifen bezeichnet. In das Gebiet der kosmetischen Seifen gehören auch bis zu einem gewissen Grade die medizinischen Seifen und gewisse Hausseifen, besonders jene, welche zu Stücken geprägt und mehr oder minder elegant verpackt in den Handel kommen, und einzelne Riegelseifen, wie Glyzerinseife und Mandelseife.

Die Chemie spielt bei der Herstellung der kosmetischen Seifen, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle. Wir begegnen hier nämlich einer ausgesprochenen Arbeitsteilung. Viele Luxusseifenfabriken gehen von einer „Grundseife“ aus, die sie nicht selbst herstellen, sondern von irgendeiner großen Seifenfabrik fertig kaufen. Die Fabrikation besteht in diesem besonderen Falle im Färben und im entsprechenden Parfümieren dieser Grundseife, im Pressen und Formen der Stücke und in der Verpackung; also in rein mechanischen Arbeiten, die keinerlei chemische Kenntnisse erfordern.

Anders liegt natürlich der Fall, wenn die betreffende Fabrik die Grundseife selbst herstellt. Von einer guten kosmetischen Seife wird verlangt, daß sie mild sei und die Haut nicht reize: also chemisch gesprochen, daß sie neutral sei. Vom rein theoretischen Standpunkte erscheint die Herstellung einer neutralen Seife als eine ganz einfache Sache, zumal die normalen Seifen bekanntlich Natrium- bzw. Kaliumsalze gewisser Fettsäuren sind, bei denen die Alkalien mit den betreffenden Fettsäuren in festen unabänderlichen molekularen Gewichtsverhältnissen verbunden sind. Wenn man nun in der Praxis Alkali und Fettsäure in molekularen Gewichtsmengen aufeinander einwirken läßt, so bildet sich selbstverständlich die zugehörige Seife, aber nicht restlos, nicht quantitativ; vielmehr bleibt eine gewisse Menge Fett unverseift und dementsprechend auch eine gewisse Menge Ätzlauge, und zwar sind diese unverbunden bleibenden Mengen um so größer, je stärker die zur Verseifung verwendete Lauge ist; sie werden geringer, wenn man mit entsprechend mehr einer schwächeren Lauge arbeitet und sie verschwinden fast ganz, wenn das Alkali im Überschuß vorhanden ist. Hiermit hat es folgende Bewandnis:

Verseift man ein Fett mit einer konzentrierten Natronlauge von etwa 40° Bé

in molekularen Mengen, so findet die gebildete Seife nicht die nötige Wassermenge vor, um sich darin lösen zu können; vielmehr wirkt die konzentrierte Lauge aussalzend, ähnlich wie eine konzentrierte Kochsalzlösung. Die Seife scheidet sich als stückige, körnige oder griesige Masse aus und verhindert die Einwirkung der Reste von Alkali und Fett aufeinander. Da auf diese Weise ein Teil des Fettes der Verseifung entzogen wird, verfährt man in der Praxis so, daß man das Versieden des Fettes mit einer Lauge von 15—20° Bé beginnt, und zwar mit weniger Alkali als der molekularen Menge entspricht. Dabei bleibt naturgemäß eine größere Menge Fett zunächst unverseift; diese wird dann durch Hinzugabe stärkerer Lauge von etwa 26—30° Bé und erneutes Kochen verseift, und der letzte Rest mit solcher von 38—40° Bé. Der Chemiker weiß aus der Praxis der titrimetrischen Sättigungsanalysen, daß zur Bestimmung des Neutralitätspunktes, selbst bei Verwendung eines Indikators, eine gewisse Erfahrung notwendig ist. Die Bestimmung des Neutralitätspunktes einer Seife ist aber weit verwickelter, obwohl wir auch hier im Phenolphthalein einen Indikator haben, der das Festlegen der Grenze erleichtert.

Die Schwierigkeiten beginnen bereits mit der Feststellung des molekularen Verhältnisses zwischen dem zu verarbeitenden Fett und dem Alkali. Das letztere — ob Kali oder Natron — ist allemal ein fest umschriebener Begriff. Nicht so das Fett. Die Fette sind keine chemisch einheitlichen Körper; sie sind stets Gemenge aus mindestens zwei, oft aus drei und mehr Triglyzeriden verschiedener Fettsäuren, und selbst dann noch nicht einmal in stetig gleichbleibenden Verhältnissen, welche von verschiedenen Faktoren, z. B. von der Bodenbeschaffenheit, dem Klima, in dem die Stammpflanze wächst, dem Alter des betreffenden Fettes u. dgl. beeinflußt wird. Noch vor gar nicht langer Zeit herrschte in dieser Hinsicht die ärgste Empirie. Gegenwärtig sind wir aber doch erheblich weiter gelangt, denn wir kennen von einem jeden bekannten Fett die ihm zukommende Verseifungszahl, welche angibt, wieviel Milligramme Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um 1 g Fett vollständig zu verseifen. Damit ist immerhin etwas gewonnen, wenn auch nicht gerade viel, denn während jedem Alkali eine genaue bestimmte Molekularzahl entspricht, wird die Verseifungszahl als eine bewegliche durch Grenzwerte ausgedrückt, was am besten aus der nachfolgenden Tabelle der Verseifungszahlen (Auszug aus Ganswindt, „Moderne Seifenfabrikation“, S. 113—114, Leipzig, Bernhard Friedrich Voigt, 1915) der bei kosmetischen Seifen am meisten angewandten Fette ersichtlich ist.

| 1 kg Fett braucht zur Verseifung | Gramm Ätzkali | Gramm Ätznatron |
|----------------------------------|---------------|-----------------|
| Talg | 193—200 | 138—143 |
| Schweineschmalz | 195,8 | 139,8 |
| Kokosöl | 254 —263,5 | 181,40—188,21 |
| Palmkernöl | 246 —250 | 175,7 —178,5 |
| Palmöl. | 196,3—205,5 | 140 —146,8 |
| Kakaobutter | 190 —200 | 135,85—143 |
| Olivenöl | 189 —196 | 135 —140 |
| Muskatbutter | 134 —178 | 95,71 —127,15 |
| Mandelöl | 189 —192,5 | 135 —137,5 |
| Rizinusöl. | 176 —183 | 125,78—130,71 |
| Erdnußöl | 185,6—197 | 132,5 —140,71 |
| Sesamöl | 186,5—193 | 133,21—137,86 |
| Ölsäure | 200 | 143 |

Die Zahlen der Tabelle verstehen sich für geschmolzenes, chemisch reines, absolut trockenes KOH bzw. NaOH. Sie sind zunächst in Kalilauge bzw. Natron-

lauge von bestimmter Konzentration umzurechnen, wofür sich in den Werken für technische Chemie die nötigen Tabellen finden, die wir aus Mangel an Raum hier nicht wiedergeben können. Aber selbst bei gewissenhaftester Umrechnung gelangt man immer nur zu Zahlenwerten, die annähernd zur Verseifung erforderlich sind; es dürfte nur selten der Fall sein, daß man nach beendeter Verseifung direkt zu einer neutralen Seife gelangt; in der Mehrzahl der Fälle wird eine nachträgliche Korrektur notwendig sein, ähnlich wie sie bei der Alkalimetrie durch das Zurücktitrieren stattfindet, wobei man sich dann des Phenolphthaleins als Indikator bedient. Wie schwer es in der Tat ist, eine absolut neutrale Seife zu erzielen, ergibt sich daraus, daß die Arzneibücher der verschiedenen Länder nur eine annähernd neutrale Seife verlangen, d. h. eine solche, deren alkoholische Lösung auf Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung nicht gerötet wird. Das deutsche Arzneibuch 4. Auflage gibt für eine neutrale Seife z. B. folgende Vorschrift: Man erhitzt 120 T. Natronlauge von 1,33 spez. Gew. im Dampfbade, trägt nach und nach ein geschmolzenes Gemenge von je 50 T. Schweinefett und Olivenöl ein und erhitzt unter Umrühren eine halbe Stunde lang, dann fügt man 12 T. Alkohol und, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 T. Wasser hinzu und erhitzt, nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge, weiter, bis sich ein durchsichtiger, in heißem Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet hat. Alsdann fügt man eine filtrierte Lösung von 25 T. Kochsalz und 3 T. Soda in 80 T. Wasser hinzu und erhitzt unter Umrühren weiter, bis sich die Seife vollkommen abgeschieden hat. Die erkaltete Seife hebt man nach einigen Tagen von der Flüssigkeit ab, wäscht wiederholt mit geringen Mengen Wasser aus, preßt vorsichtig aber kräftig aus, schneidet sie in Stücke und trocknet an einem warmen Orte vollständig aus, worauf man sie in ein feines Pulver verwandelt.

Diese Vorschrift läßt sich nicht ohne weiteres auf alle kosmetischen Seifen übertragen. Der Alkoholzusatz muß wegfallen; da der Alkohol verdunstet, verteuert er die Seife. Das Aussalzen der Seife wird in der Praxis ohne den Zusatz von Soda ausgeführt. Mit diesen Vereinfachungen kann die obige Vorschrift als Idealvorschrift zur Herstellung einer guten soliden Kernseife dienen. Nun werden zwar Kernseifen als solche nur in Ausnahmefällen (z. B. in England die Windsorseife und Honigseife) als kosmetische Seifen benutzt, aber die zur Herstellung piliertter Seifen verwendeten Grundseifen sind der Mehrzahl nach Kernseifen.

Als Material für die Herstellung der Grundseifen kommen in erster Linie Talg und Schweineschmalz in Betracht, zu denen sich in nahezu allen Fällen noch etwas Kokosöl, etwa 10 v. H. hinzugesellt; die übrigen in obiger Tabelle genannten Fette kommen erst in zweiter Linie. In Deutschland am meisten beliebt ist eine

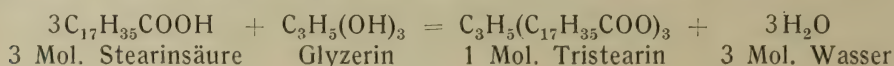
Weißer Talgrundseife aus 90 v. H. Talg und 10 v. H. Kokosöl. Für alle kosmetischen Seifen gilt als Voraussetzung, daß die verwendeten Fette nur in höchster Reinheit zur Verwendung gelangen dürfen. 100 kg dieses Fettgemisches werden mit 50 kg Natronlauge von 40° Bé kochend verseift, bis ein homogener Seifenleim entstanden ist. Dann wird die Kernseife durch Kochsalz ausgesalzen, nach dem Ablassen der Unterlauge die Seife noch einmal mit Wasser aufgeköcht und eventuell nochmals ausgesalzen. Bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien resultiert eine rein weiße, vollkommen neutrale, aber ziemlich harte Grundseife. In Frankreich bevorzugt man allgemein eine

Grundseife aus Schweineschmalz. 100 kg 1a Schweineschmalz werden mit 42 kg Natronlauge von 40° Bé versotten, der gebildete Seifenleim ausgesalzen und im übrigen verfahren wie bei der Talgrundseife. Man erhält so eine voll-

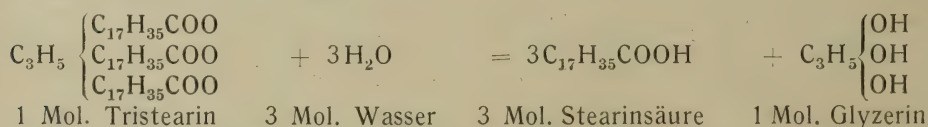
kommen weiße, neutrale Seife, welche nicht ganz so hart ist wie die Talgrundseife. Will man eine etwas härtere Grundseife haben, so fügt man beim Verseifen dem Fettzusatz noch etwa 10% Kokosöl zu.

Die angeführten drei Beispiele werden zur Charakterisierung der Kernseifen genügen. Durch das Aussalzen wird der Seifenleim in zwei Schichten geschieden: Die obere Schicht ist die gebildete Kernseife; die Unterlauge enthält außer dem Wasser noch etwaige Unreinlichkeiten aus den verwendeten Rohmaterialien, einen etwaigen Überschuß an unverseiftem Alkali, das zum Aussalzen verwendete Kochsalz und das gesamte durch die Spaltung des Fettes gebildete Glycerin.

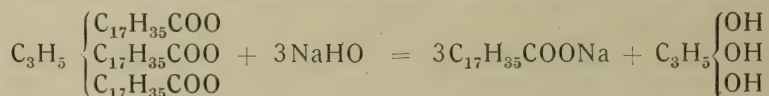
Der chemische Vorgang bei der Verseifung ist nicht, wie man vielfach angegeben findet, eine glatte Zerlegung des Fettes in seine beiden Komponenten Fettsäure und Glycerin; denn das Fett enthält weder die Fettsäure als solche, noch das Glycerin als solches, sondern den Fettsäurerest und das dreiwertige Radikal Glyzeryl. Wir können uns die Fette als Kondensationsprodukte vorstellen, entstanden durch chemische Verbindung der korrespondierenden Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin unter Abspaltung von Wasser. Einer der Hauptbestandteile des Talges ist bekanntlich das Tristearin oder Stearinsäure-Triglycerid, dessen synthetischen Aufbau die folgende Formel versinnlicht:



Wenn dann später beim Verseifen des Talges das Tristearin Stearinsäure und Glycerin liefert, so ist das nur möglich unter Wiederaufnahme der bei der Kondensation abgespaltenen 3 Moleküle Wasser. Der Prozeß verläuft dann umgekehrt wie folgt:



Die Verseifung mit Natronlauge verläuft dann nach folgendem Schema:



Man kann sich natürlich den Verseifungsprozeß als in zwei Phasen erfolgend denken. 1. Hydrierung des Tristearins und Spaltung in Stearinsäure und Glycerin. 2. Neutralisierung der freigewordenen Stearinsäure durch das Ätznatron. Im Endeffekt ist das natürlich vollkommen gleich, denn selbst wenn wirklich zwei Prozesse sich abspielen sollten, so können sie nicht wohl nacheinander, sondern sie müssen sich nebeneinander vollziehen, da zweifellos die Stearinsäure in statu nascendi vom Natron gebunden wird, also gar nicht erst dazu kommt, sich als freie Säure abzuscheiden.

Die vorbeschriebene Methode der Darstellung von Kernseifen durch Seifensieden findet in der Fabrikation der kosmetischen Seifen fast ausschließlich Anwendung zur Herstellung von Grundseifen. Die überwiegende Mehrzahl der Toiletteseifen wird aber nicht durch Seifensieden, sondern auf kaltem Wege, richtiger auf halbwarmem Wege hergestellt, denn die Verseifung der in Betracht kommenden Fette geschieht keineswegs kalt, sondern bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt des betreffenden Fettes mindestens gleichkommt, mit einer auf dieselbe Temperatur erwärmten Lauge. Das Verfahren fußt auf der Tatsache, daß gewisse Fette, allen voran Kokosöl und Palmkernöl, mit konzentrierten Ätzlauge weit

unterhalb Kochtemperatur eine Emulsion bilden, die nach einiger Zeit infolge eintretender Selbsterhitzung in Seife übergeht. Dieses eigenartige Verhalten ist aber keineswegs auf Kokosöl und Palmkernöl beschränkt, denn Talg und Palmöl, wenn sie auf ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, verhalten sich ebenso. Außerdem zeigen Schweinefett und Olivenöl dasselbe Verhalten, wenn sie mit Kokosöl zusammen verseift werden.

Die auf halbwarmem Wege hergestellten kosmetischen Seifen unterscheiden sich von den Kernseifen dadurch, daß sie sich nicht aussalzen lassen, weil die Kokosseifen in Salzwasser löslich sind. Die Darstellung geschieht durch Rühren der geschmolzenen Fettmasse mit der erwärmten Lauge. Die erkaltete Seife wird als kaltgerührte bezeichnet. Bei dieser Kategorie der Seifen ist also weder eine Reinigung der Fette noch die Entfernung eines etwaigen Überschusses von unverseiftem Alkali möglich, ebenso wie eine Gewinnung des abgeschiedenen Glycerins, das restlos in der kaltgerührten Seife verbleibt. Wenn man nach dieser allerdings außerordentlich einfachen Methode zu einer guten und möglichst neutralen Seife gelangen will, dann dürfen nur Fette von 1a Qualität verwendet und die zur Verseifung notwendige Laugenmenge muß vorher genau festgestellt werden. Eine freies Alkali enthaltende kaltgerührte Seife würde die Haut reizen, eine unverseiftes Fett enthaltende würde schmierig ausfallen und leicht ranzig werden. Ein Gelingen des Verfahrens ist nur bei exaktem Arbeiten und innerhalb enger Grenzen möglich. Ein ganz geringer Überschuß von freiem Alkali ist zulässig, da er die Verseifung beschleunigt und vervollkommenet.

Abweichend von der Methode des Seifensiedens muß bei der Herstellung von Seife auf halbwarmem Wege das Kokosöl mit konzentrierter Lauge verseift werden; das geschmolzene Kokosöl mischt sich mit schwächerer Lauge selbst bei anhaltendem Rühren nicht und gibt keine Emulsion, wohl aber mit einer Lauge von 39—40° Bé. Es resultiert dann in kurzer Zeit eine Emulsion, die bald so hart wird, daß das Rühren nahezu unmöglich wird; nichtsdestoweniger muß, am besten mit einem Rührwerk, weitergerührt werden. Die Masse wird schließlich wieder weicher und nach etwa 2 Stunden tritt Selbsterhitzung ein; die Masse steigt und schäumt und damit ist die Verseifung beendet und ein Seifenleim gebildet, der, da er nicht ausgesalzen werden kann, der Abkühlung überlassen wird. Die so erhaltene Kokosöl-Natronseife ist steinhart, so daß sie sich mit dem Messer kaum schneiden läßt. In der Praxis verseift man daher das Kokosöl meist zusammen mit anderen Fetten und erhält dann eine minder harte Seife; man kann ganz gut 50 v. H. Talg oder Schweineschmalz oder 25 v. H. Olivenöl oder Rizinusöl zusetzen. Man kann aber auch einen Teil der Natronlauge, etwa 10 v. H., durch Kalilauge von gleicher Stärke ersetzen. Man erhält dann neben der harten Kokosöl-Natronseife noch Kokosöl-Kaliseife; das Endresultat ist eine feste, aber nicht zu harte Seife. In diesem Falle ist ein Zusatz anderer Fette nicht unbedingt notwendig.

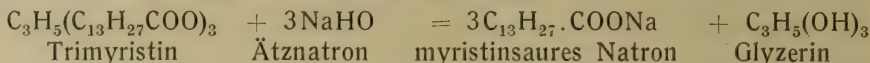
Zu den Eigentümlichkeiten der Kokosseifen gehört die Fähigkeit, verhältnismäßig große Mengen Wasser mechanisch zu binden und dennoch nach dem Erstarren in der Seifenform eine harte Seife zu geben, eine Eigenschaft, die zur Übervorteilung des kaufenden Publikums nicht selten ausgenutzt wird. Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Kokosseifen ist die, daß sie verhältnismäßig gut schäumen, was die Kernseifen bekanntlich nur in geringem Maße tun.

Die vielfachen Unterschiede in den Eigenschaften der ausgesalzenen Kernseifen einerseits und der kaltgerührten Kokosseifen andererseits liegen auch in ihrer abweichenden chemischen Zusammensetzung. Während Talg, Schweinefett, Palmöl und Olivenöl fast ausschließlich aus Tristearin, Tripalmitin und Triolein bestehen,

enthält das Kokosöl als Hauptbestandteile Trilaurin und Trimyristin. Der chemische Vorgang beim Verseifen des Kokosöles vollzieht sich mutatis mutandis unter Bildung von Laurinsäure bzw. Myristinsäure und Glycerin. Die Zerlegung des Trilaurins z. B. durch Kalilauge würde also nach nachfolgendem Schema verlaufen:



1 Mol. Trilaurin 3 Mol. Ätzkali 3 Mol. laurinsaures Kali 1 Mol. Glycerin,
die Spaltung des Trimyristins durch Natronlauge folgendermaßen:



Als Beispiel möge folgende Kokosöl-Talggrundseife dienen: Je 25 kg Kokosöl und Talg werden zusammengeschmolzen und mit 25 kg vorher erwärmter Natronlauge von 38° Bé dauernd gerührt, bis Selbsterhitzung eintritt. Die erstarrte Seifenmasse dient als Grundseife für eine Anzahl von Toiletteseifen und wird zu diesem Behufe, je nach dem Handelsnamen der Seife, entsprechend gefärbt und parfümiert. Ein etwas komplizierterer Ansatz lautet z. B.: 34 kg Talg, 10 kg Kokosöl, 6 kg Schweinefett, 20 kg Natronlauge 35° Bé, 8 kg Kalilauge 35° Bé.

Wenn wir den Realwert der Kokosseifen mit dem der Kernseifen vergleichen, dann fällt dieser Vergleich zuungunsten der kaltgerührten Seifen aus, denn letztere sind im vollen Sinne des Wortes Leimseifen, d. h. nichts anderes als erstarrter Seifenleim oder ein Gemenge von Kernseifen mit der gesamten Unterlauge, woraus ohne weiteres die Minderwertigkeit der Kokosseifen hervorgeht. Aber die Kokosseifen haben den Vorzug des eleganteren Aussehens bei billigerem Preise und besserem Schäumen. Wenn sie vollends geschmackvoll gefärbt und mit nicht aufdringlichen Riechstoffen versehen sind, dann werden 95 v. H. aller Käufer den Kokosseifen den Vorzug geben, und nur der Kenner wird den Realwert richtig beurteilen. Tatsächlich machen die kaltgerührten Kokosseifen den bei weitem größeren Teil aller deutschen kosmetischen Seifen aus.

Im Gegensatz zu den kaltgerührten Seifen stehen die pilierten Seifen, eine besondere Klasse von Luxusseifen, die an realem Wert die gewiß soliden Kernseifen noch übertreffen. Die pilierten Seifen sind gegenwärtig das Solideste und Feinste, was die Industrie der Luxusseifen aufzuweisen vermag. Es sind jene Seifen, welche eine gute Natron-Kernseife als Grundlage haben. Eine derartige Kerngrundseife, wie wir sie am Anfange dieses Kapitels beschrieben haben, bildet das Ausgangsmaterial für die pilierten Seifen; sie wird in Späne gehobelt und diese in Trockenöfen mit heißer Luft getrocknet, bis sie 20 v. H. ihres Bruttogewichtes eingebüßt hat. Dann werden die getrockneten Späne auf der Piliermaschine, einer Art Seifenreibemaschine, zwischen massiven granitnen Walzen von verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeit zu dünnen Blättern oder Bändern zerrieben, werden dann mit der nötigen Farbe und einem beliebigen Parfüm versehen und passieren noch ein- oder zweimal die Piliermaschine, so daß eine vollständig homogene Seifenmasse entsteht, die dann unmittelbar in die Strangpresse gelangt, die die Masse zu einem viereckigen oder runden oder ovalen Strang, je nach dem der Maschine vorgelegten Mundstück, verarbeitet. Schließlich wird der Seifenstrang auf einer Stückschneidemaschine in genau gleich große und schwere Stücke geteilt und auf der Seifenpresse geformt. Das sind alles rein mechanische Arbeiten, bei denen die Chemie nichts zu tun hat.

Von den kaltgerührten Seifen und von den pilierten Seifen bleibt nur der kleinste Teil ungefärbt, der überwiegend größere Teil wird gefärbt. Zum Färben

wurden früher Mineralfarben (z. B. Zinnober, Ultramarin grün, Umbra u. dgl.) verwendet. Heute sind dieselben fast ganz von künstlichen organischen Farbstoffen verdrängt, doch ist nicht jeder Farbstoff ohne weiteres zum Färben von Seife verwendbar. Alkaliempfindliche und lichtunechte Farbstoffe sind völlig ausgeschlossen (z. B. Eosin, Phloxin, Auramin). Wenn es sich um das Färben garantiert alkalifreier Seifen handelt, und jede gute pilierte Seife erfüllt diese Bedingung, dann braucht die Forderung der Alkaliechtheit nicht aufrecht erhalten zu werden, um so nötiger ist das aber bei den kaltgerührten Seifen, die fast immer einen Überschuß an freiem Alkali aufweisen. Die künstlichen organischen Farbstoffe sind entweder wasserlöslich oder fettlöslich. Näheres darüber findet sich in Kapitel 11.

Mit Ausnahme der rein medizinischen Seifen werden sämtliche kosmetischen Seifen parfümiert. Dabei handelt es sich in der Hauptsache um ätherische Öle (z. B. Bergamottöl, Rosenöl), Harze (z. B. Benzoe, Myrrhe), Balsame (Perubalsam, Tolubalsam) und eine kleine Zahl tierischer Riechstoffe (z. B. Moschus, Ambra). Neuerdings werden auch synthetische Riechstoffe verwendet (z. B. Vanillin, Cumarin, Safrol usw.), dabei ist zu berücksichtigen, daß es unter diesen einige lichtempfindliche gibt (z. B. Heliotropin). Einige natürliche Riechstoffe, die sich als Drogen im Handel finden und deren Handelsform ihre unmittelbare Verwendung als Riechstoff ausschließt (z. B. Vanille, Veilchenwurzel, Tonkabohnen) werden in Form von Tinkturen oder Essenzen verwendet. Mehrere Pflanzen, deren Riechstoff sich nur äußerst schwer isolieren läßt, werden durch das Enflourageverfahren der Kosmetik dienstbar gemacht (z. B. Jasmin, Reseda, Tuberosen). Sie werden in die Form von Extraits übergeführt. Näheres über die Riechstoffe enthalten die Kapitel 9 und 10.

Bei der Herstellung ganz billiger Toiletteseifen spielt auch das Füllen der Seifen eine gewisse Rolle, d. h. das Strecken der Seifen durch Beladen mit Stoffen, die nicht Seifen sind. Die Kokosseifen mit ihrer Fähigkeit, große Wassermengen zu binden und dennoch als harte Seifen zu erscheinen, laden geradezu zum Füllen ein. Der Käufer kauft und bezahlt das Füllmittel (z. B. Wasser, Salzwasser) als Seife. Das ist natürlich nicht in Ordnung. Doch muß der Wahrheit gemäß gesagt werden, daß in der Mehrzahl der Fälle der Fabrikant die Seife füllt, nicht um den Käufer zu übervorteilen, sondern weil das Publikum vielfach die Seifen zu einem Preise zu kaufen verlangt, daß der Fabrikant, wenn er überhaupt noch einen Verdienst erzielen will, zum Füllen der Seife gezwungen ist. Die unschuldigsten Füllmittel sind Wasser, Salzwasser, Chlorkaliumlösung, Talk, Stärke, Reismehl, Mandelkleie. Bedenklicher sind schon Wasserglas, Pottaschelösung und Wasserglaskomposition (eine Mischung aus Natronlauge, Wasserglas, Kalilauge und Pottaschelösung), besonders die beiden letzteren sind wegen ihrer starken Alkalinität anfechtbar. Für bessere Toiletteseifen dürfen Füllmittel nicht angewendet werden.

Zu den beliebtesten und in großen Mengen dargestellten, kosmetischen Seifen zählen die Glycerinseifen. Sie sind zugleich ein typisches Beispiel für die Klasse der Leimseifen, d. h. von Seifen, die nicht auf den Kern gesotten und ausgesalzen sind, sondern den erstarrten Seifenleim vorstellen, mithin restlos die gesamten dazu verwendeten Materialien (einschließlich ihrer etwaigen Unreinigkeiten), das gesamte Wasser der Lauge, einen eventuellen Überschuß an ungebundenem Alkali und das gesamte durch die Verseifung gebildete Glycerin enthalten. Der Gehalt an letzterem berechtigt aber noch nicht zu der Bezeichnung „Glycerinseifen“, denn dann wären alle Leimseifen Glycerinseifen. Die eigentlichen Glycerinseifen werden durch Verseifen von Talg und Kokosöl mit starker Natronlauge hergestellt

und dem fertigen Seifenleim 7—8% 28grädiges Glycerin hinzugemischt, schwach gelb gefärbt und eventuell parfümiert und schließlich zum Abkühlen in die Seifenform gegeben. Eine so hergestellte Glycerinseife ist nicht transparent; gemeinhin werden diese Seifen aber transparent verlangt. In diesem Falle geht man von einer fertigen Talg- oder Kokosöl-Grundseife aus, löst diese in einer verzinnnten kupfernen Destillierblase in etwa ihrem gleichen Gewicht 96proz. Alkohol, filtriert die alkoholische Lösung, fügt das Glycerin hinzu und destilliert aus der Blase soviel Alkohol ab, bis die Seife die richtige Konsistenz hat und beim Erkalten erstarrt. Meist werden die Begriffe „Glycerinseife“ und „Transparentseife“ identifiziert; indessen gibt es auch Transparentseifen, die keine Glycerinseifen sind, es finden sich sogar „Glycerinseifen“ im Handel, die keine Spur von Glycerin enthalten.

Die schönsten Glycerinseifen sind die mit Hilfe von Alkohol hergestellten; sie sind vollkommen neutral, stark durchscheinend bis glasartig durchsichtig, sie lösen sich in Wasser nur langsam, sind also sparsam im Gebrauch, schäumen aber nur wenig. Sie kommen meist in Form von Riegeln in den Handel. Eine nicht ganz so schöne Qualität erhält man, wenn man den Alkohol durch eine Pottaschelösung von 30° Bé ersetzt; eine solche Transparentseife ist natürlich billiger. Eine noch billigere Qualität kann man erhalten, wenn man das teure Glycerin durch eine sirupöse Zuckerlösung ersetzt. Man verseift z. B. ein Gemenge von Kokosöl, Talg und Rizinusöl mit Natronlauge und fügt eine Zuckerlösung 1 : 1 hinzu. Das wäre dann eine „transparente Glycerinseife“ ohne Glycerin und ohne Alkohol. Die eigentlichen Glycerinseifen trocknen infolge der Hygroskopizität des Glycerins nicht aus, „schwitzen“ aber in feuchter Luft; mit Zuckerlösung hergestellte Transparentseifen schwitzen dagegen nicht, trocknen aber allmählich ein. Die Ursache der Transparenz ist noch nicht zweifelsfrei festgestellt. Die Glycerinseifen als milde Hautseifen bilden einen Übergang zu den

Medizinischen Seifen. Diese werden im Gegensatz zu den kosmetischen Seifen meist nicht gefärbt und nicht parfümiert. Wo es dennoch geschieht, z. B. bei Dr. Borchardts Kräuterseife, sind die betreffenden Seifen mehr kosmetisch als medizinisch. Die medizinischen Seifen erfordern eine von der Haut leicht resorbierbare Grundseife, in welche die betreffenden Medikamente eingebettet werden.

Alle medizinischen Seifen müssen so weit als irgend möglich neutral sein. Die am Anfange dieses Kapitels wiedergegebene Vorschrift des Deutschen Arzneibuches stellt eine derartige medizinische Grundseife vor. Dasselbe Arzneibuch hat auch eine medizinische Kaliseife aufgenommen und läßt diese durch Verseifen von 20 T. Leinöl mit 27 T. Kalilauge von 1,138—1,140 spez. Gew. unter Zusatz von 2 T. Alkohol darstellen. Es resultiert eine gelbbräunliche Schmierseife, deren alkoholische Lösung auf Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung sich nicht röten soll. Außer diesen beiden Grundseifen ist durch den bekannten Dermatologen Dr. Unna noch eine

Überfettete Grundseife eingeführt worden, eine durch Verseifen von Talg und Olivenöl mit einer Mischung aus Natron- und Kalilauge in solcher Menge hergestellte Seife, daß ein kleiner Teil des Fettes unverseift bleibt. Der Chemiker wird gegen diese Art des Überfettens Bedenken tragen, da besonders das Olivenöl leicht ranzig wird. Rationeller wäre wohl ein Gemisch von 2 T. medizinischer Natronseife und 1 T. medizinischer Kaliseife zu verwenden, und das Überfetten nicht durch ein Triglyzerid, sondern durch ein Cholesterinfett, z. B. Lanolin, oder durch ein geeignetes Paraffin, z. B. Vaseline, zu bewirken.

Die medizinischen Seifen dürfen nicht hart sein; viele Ärzte bevorzugen Seifen von Salbenkonsistenz, z. B. Mollin, eine mit Glycerin versetzte Kaliseife aus reinem Schweineschmalz, oder die dem Mollin ähnliche Unnasche Salbenseife. Eine solche Konsistenz erleichtert das mechanische Hineinarbeiten der betreffenden Medikamente in die fertige Grundseife. Solange die Grundseife und das Medikament nicht aufeinander reagieren, kommt die Chemie nicht ins Spiel; sie tritt in ihre Rechte erst dann, wenn Grundseife und Medikament ein Reaktionssystem bilden. Einige Beispiele mögen das erläutern:

Ein Medikament, das für sich allein angewendet seine bekannte Wirkung sicher ausübt, kann, mit der Grundseife innig vermennt, seine Wirkung ganz oder zum Teil einbüßen, aber auch umgekehrt durch die wechselseitige Einwirkung von Medikament und Seife in einen weit kräftiger wirkenden Körper übergehen. Die Karbolsäure ist als Desinfektionsmittel wohl bekannt. Kommt sie mit völlig neutraler Seife gemengt als Karbolseife in den Handel, so behält sie zwar ihre desinfizierende Eigenschaft, verflüchtigt sich aber beim Aufbewahren. Vermengt man die Karbolsäure aber, um sie zu binden, mit einer alkalischen Seife, so bildet sich das stark ätzende Phenolnatrium: eine derartige Karbolseife wirkt dann natürlich ganz anders. — Während der medizinische Wert der Salizylsäure einwandfrei feststeht, ist die Salizylsäureseife ein fragwürdiges Produkt: Säure und Seife reagieren aufeinander: unter Abscheidung der Fettsäuren bildet sich salizylsaures Natron (bzw. Kali), das keine antiseptischen oder desinfizierenden Eigenschaften besitzt. Selbst eine freie Salizylsäure enthaltende Seife wird beim Waschen mit Wasser in Fettsäure und Natriumsalizylat zerlegt, also unwirksam. Auch in der Tanninseife ist das Tannin nicht als solches, sondern als gerbsaures Natrium enthalten. Sublimatseife ist a priori eine überfettete Seife mit einem Gehalt an Sublimat; sie ist indessen nur wenige Tage haltbar, da sich infolge doppelter Wahlverwandtschaft neben Chlornatrium Quecksilberoleat, -palmitat und -stearat bildet, aus dem sich in wenigen Tagen das Quecksilber metallisch ausscheidet. Von einer Sublimatwirkung ist dann natürlich keine Rede. Der Wert mancher medizinischen Seifen ist unter solchen Umständen recht problematisch.

Untersuchung der kosmetischen Seifen. Da eine solche mancherlei Schwierigkeiten bietet, haben die Spezialisten einheitliche Untersuchungsmethoden ausgearbeitet, die genau eingehalten werden müssen. Auf die Einzelheiten der Seifenanalyse können wir uns aus Mangel an Raum nicht einlassen, vielmehr nur die einer solchen Untersuchung zugrunde liegenden Zwecke klarlegen. Es handelt sich dabei in der Hauptsache um

1. Bestimmung des Wassergehaltes. Das Analysenresultat gibt uns Aufschluß darüber, ob wir eine Kernseife oder eine kaltgerührte oder eine pilierte Seife vor uns haben. Die letzteren werden aus an und für sich schon wasserarmen Kernseifen dargestellt, welche in einem Trockenschrank noch um etwa 20% eintrocknen muß. Da die Kernseifen 26—30% Wasser enthalten, so würde sich für die pilierten Seifen ein Wassergehalt von 7,5 bis 12,5% ergeben, wogegen der Wassergehalt einer ungefüllten Kokosseife über 36% beträgt.

2. Bestimmung des Fettsäuregehaltes. Der Fettsäuregehalt einer kosmetischen Seife ist direkt maßgebend für die Beurteilung des Wertes des zu prüfenden Objektes, denn diesem Gehalt entspricht der Gehalt an notorischer Seife. Nach der Einheitsmethode des Verbandes der Seifenfabrikanten wird der Fettsäuregehalt als Fettsäurehydrat berechnet; nach Lewkowitsch soll man jedoch die Fettsäure-Anhydride in das Analysenresultat einsetzen; in letzterem Falle beträgt der Fettgehalt bei

| | | |
|------------|---------------------------|---------------|
| Kernseifen | kaltgerührten Kokosseifen | Schmierseifen |
| 61,85 | 54,50 | 38,00 % |

In dem ermittelten Fettgehalt ist das gesamte vorhandene Fett, also sowohl das verseifte, wie das unverseifte Neutralfett, ferner etwa vorhandene freie Fettsäure und Harzsäuren enthalten; letztere werden gewöhnlich als Fettsäuren berechnet.

3. Bestimmung der Alkalien. Die Bestimmung des Gesamtalkalis wird am besten mit Hilfe der Huggenbergschen Scheidebürette vorgenommen und bei festen Seifen auf Na_2O berechnet. 1 ccm Normal-Schwefelsäure entspricht 0,03105 g Na_2O . Freies Alkali wird qualitativ nachgewiesen, wenn man eine Lösung der Seife in absolutem Alkohol mit einer Phenolphthaleinlösung versetzt. Quantitativ wird das freie Alkali bestimmt, indem man 5 g Seife mit säurefreiem Alkohol so lange auswäscht, als sich noch etwas löst, dann die alkoholische Lösung filtriert und mit Zehntel-Normalschwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Durch Auswaschen des etwaigen Rückstandes im Filter mit Wasser und Titrieren der wässerigen Lösung mit Zehntelnormalsäure, diesmal aber unter Anwendung von Methylorange als Indikator, wird die Menge des kohlensauren Alkalis ermittelt. Die Differenz zwischen dem Gesamtalkali und dem freien, sowie dem kohlensauren Alkali gibt die Menge des an Fettsäure gebundenen Alkalis.

4. Nachweis von Füllungsmitteln. Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaures, schwefelsaures und borsaures Alkali, sowie Dextrin und Kartoffelstärke bleiben ungelöst zurück, wenn man die Seife mit absolutem Alkohol auskocht. In der alkoholischen Lösung kann Glyzerin enthalten sein, das nach Verdunsten des Alkohols durch seine charakteristischen Eigenschaften nachzuweisen ist. Sonst kommt nur noch der Nachweis von Zucker (Invertieren mit Fehlingscher Lösung oder durch Polarisation), Alkohol (Jodoformreaktion), Wollfett bzw. Lanolin (Extraktion mit Petroleumäther) und Gelatine (Fällen der wässerigen Lösung mit Tannin) in Betracht. Farbstoffe werden am besten durch einen Farbtechniker ermittelt; Riechstoffe werden am besten durch die Geruchsnerven festgestellt.

Literatur:

- C. Deite, Handbuch der Seifenfabrikation Bd. II (Berlin, Jul. Springer) 1912.
 A. Ganswindt, Moderne Seifenfabrikation (Leipzig, Bernh. Friedr. Voigt) 1915.
 Engelhardt, Handbuch der Toiletteseifenfabrikation II. Auflage. Neu bearbeitet von A. Ganswindt (Wien, A. Hartleben) 1919.
 Friedr. Wiltner, Die Seifenfabrikation. 8. Auflage (Wien, A. Hartleben) 1917.
 Hauer, Die feineren Toiletteseifen (Leipzig, Bernh. Friedr. Voigt).
 Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie-Artikel „Medizinische Seifen“ Bd. XI (Wien, Urban & Schwarzenberg).
 Fried. Wiltner, Die Fabrikation der Toiletteseifen und Seifenspezialitäten (Wien und Leipzig) 1911.
 J. Schaal, Die moderne Toiletteseifenfabrikation (Augsburg) 1912.
 Auspitz, Seife 1867.
 Deite, Seifenfabrikation (Springer, 1912).
 Heller, Seifenindustrie-Kalender. Leipzig.
 Engelhardt, Handbuch der Toiletteseifenfabrikation. 2. Aufl. neu bearb. v. Ganswindt, Wien 1919.
 Hauer, Die feinen Toiletteseifen. Leipzig.
 „Medizinische Seifen“ in Real-Enzyklopädie der Pharmazie.
 Wiltner, Die Fabrikation der Toiletteseifen und Seifenspezialitäten. Wien-Leipzig 1911.
 Wiltner, E., Die Seifenfabrikation. Wien 1917.
 Schrauth, Medikamentöse Seifen, Springer 1914.
 Heftner, G., Technologie der Fette und Öle (Springer 1907).
 Schaal, Die moderne Toiletteseifenfabrikation.

Kapitel 8.

Chemie der kosmetischen Salben und des Glyzerins.

(Anhang: Kosmetische Verbände und Pflaster.)

Von Dr. Eugen Unna-Hamburg.

I. Einleitung.

Der Gebrauch von Salben, Fetten und Ölen in der Kosmetik geht bis ins Altertum zurück. Bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts wurden zu allen Zeiten nur pflanzliche und allenfalls tierische Fette, Wachse und Öle zur Salbendarstellung verwendet, da die stabilen Mineralfette bis zu dieser Zeit noch nicht in größerer Menge zur Verfügung standen.

Im Mittelalter waren es besonders die Franzosen und Italiener, welche die Kosmetik der Salben und Öle zur höchsten Entfaltung brachten. Immerhin blieben ihre Erfolge nur auf die geschmeidige Konsistenz und den Wohlgeruch ihrer Erzeugnisse beschränkt. Die Haltbarkeit und die Verträglichkeit mit stark wirkenden Heilmitteln, soweit die Empirie der Volksmedizin solche überhaupt anwandte, blieben infolge der Benutzung leicht zersetzlicher Pflanzen- und Tierfette notwendigerweise sehr gering.

Von einer eigentlichen kosmetischen Salbentechnik können wir erst sprechen, seitdem um die Mitte der siebziger Jahre des 19. Jahrhunderts gleichzeitig mit dem Spezialgebiet der Dermatologie die stabilen Mineralfette: Vaseline und Unguentum Paraffini eingeführt wurden. Die Unzersetzlichkeit und Indifferenz dieser neuen Salbengrundlagen bildeten nunmehr das unentbehrliche Rüstzeug für eine exakte kosmetisch-wissenschaftliche Forschung, welcher die bis dahin betriebene Empirie der Laien ebenso das Feld räumen mußte wie die Pflanzen- und Tierfette den stabilen Mineralfetten. Ehe hier auf die Natur der zur Verfügung stehenden Salbengrundlagen näher eingegangen wird, sollen zunächst die Anforderungen erörtert werden, welche die moderne Kosmetik an eine ideale Salbenbasis stellen muß und welche ich bereits an anderer Stelle genau formuliert habe:

1. Die Fettbasis muß praktisch unbegrenzt haltbar sein (z. B. Vaseline).
2. Die Fettbasis muß gegen Chemikalien und Arzneimittel indifferent sein (z. B. Unguentum Paraffini). Unter indifferenten Salbengrundlagen sind solche zu verstehen, die bei gewöhnlicher Temperatur praktisch unzersetzlich und neutral sind, mit hinzugesetzten Arzneimitteln oder Chemikalien keine chemischen Umsetzungen eingehen und endlich in ihrer Eigenschaft als Salbengrundlage selbst die Haut nicht schädlich beeinflussen.

3. Die Fettbasis muß eine hohe Flüssigkeitskapazität besitzen, d. h. mit Wasser und gelösten Stoffen in hohem Maße mischbar sein (z. B. Eucerin).
4. Die Konsistenz muß weich und geschmeidig, nicht zäh oder gar klebrig sein (z. B. Adeps suillus).
5. Die Fettbasis muß zuverlässig, d. h. von stets gleichbleibender Zusammensetzung sein, welche durch möglichst große Einheitlichkeit und stets gleichwertige Zusammensetzung der einzelnen Baustoffe gewährleistet wird (z. B. Unguentum Paraffini, Eucerin, gut gereinigtes Vaseline).

Von den tierischen Fetten scheidet der Hammeltalg, wegen seiner starken Zersetzlichkeit von vornherein aus. Das Schweinefett hat vor allen übrigen Salbengrundlagen den Vorzug höchster Geschmeidigkeit, der ihm auch seinen Platz in der Kosmetik gesichert hat, trotz der unangenehmen Eigenschaft, leicht ranzig zu werden, ein Übelstand, den man nach dem Vorgange des Engländers Erasmus Wilson durch Benzoinieren zu beseitigen versucht, ohne indes einen dauernden Erfolg damit zu erzielen.

Der Adeps lanae (gereinigtes Wollfett) zeichnet sich durch große Flüssigkeitsaufnahme-fähigkeit aus, welche beim ungereinigten Fett am größten ist und mit dem Fortschreiten der Reinigung geringer wird. Abgesehen von der Zersetzlichkeit und der stets wechselnden chemischen Zusammensetzung dieses Fettes — gereinigtes Wollfett stellte ein kompliziertes Gemisch hochmolekularer Alkohole und Fettsäuren, teils in freiem Zustande, teils in esterartiger Verbindung dar — ist es von einer pechartigen Zähigkeit, durch welche die Abgabe der einmal gebundenen Flüssigkeit stark behindert und damit der Vorzug der Flüssigkeitsaufnahme-fähigkeit sehr beeinträchtigt wird.

Das Unguentum Paraffini (1 Teil Paraffinum solidum, 4 Teile Paraffinum liquidum) ist die stabilste unter unseren Salbengrundlagen. Ihr am nächsten steht das Vaseline, welches als praktisch indifferent bezeichnet werden kann, sofern es sich um ein vollkommen gereinigtes Produkt aus amerikanischem Ausgangsmaterial handelt. Die Geschmeidigkeit erreicht nicht die des Schweinefettes, vor dem diese beiden Grundlagen jedoch die Unzersetzlichkeit voraus haben. Außerdem fehlt ihnen die dem Adeps lanae eigene Flüssigkeitsaufnahme-fähigkeit vollständig.

Das Eucerin endlich benutzt das Unguentum Paraffini oder das Vaseline als Grundlage, welcher durch Einfügung der aus dem Wollfett isolierten, hydrophilen Bestandteile eine hohe Flüssigkeitsaufnahme-fähigkeit verliehen wird.

Die moderne Kosmetik hat mit den im vorhergehenden beschriebenen Salbengrundlagen hauptsächlich zu rechnen. Wo es sich um Erzielung einer bestimmten Konsistenz handelt, werden im einzelnen Falle Paraffinum liquidum und pflanzliche Öle einerseits und Wachse sowie mineralische und vegetabilische Puder andererseits als Zusatz in Frage kommen.

In den folgenden Kapiteln werden die kosmetischen Salben nach der Art ihrer Wirkung auf die menschliche Haut behandelt.

II. Fettsalben und Fettpasten.

1. Reduzierende Salben.

a) Trockenpasten, Zinkschwefelpasten.

In erheblich stärkerem Maße als der im Abschnitt III zu besprechende Zinkleim werden zur Eintrocknung der Hornschicht die Trockenpasten angewendet. Unter Trockenpasten versteht man Salben, die durch Mischung mit besonders eintrocknenden Pudern in Pastenform gebracht sind.

Mit den Pudern haben diese Pasten die eintrocknende und entfettende Wirkung gemeinsam, vor ihnen aber den Vorzug, daß sie sich in beliebiger Stärke auftragen lassen und eine besondere Fixierung nicht erfordern. Vor den Salben andererseits haben sie den Vorzug der eintrocknenden Wirkung.

Von den zahlreichen Puderzusätzen kommen für die Eintrocknung an erster Stelle die mineralischen Puder, unter diesen Kieselgur in Betracht, ein in der Hauptsache aus Kieselsäureanhydrid bestehendes Pulver, von hoher Wasserkapazität. Bereits ein Zusatz von 10% genügt, um eine gut austrocknende Paste herzustellen.

An zweiter Stelle steht die kohlensaure Magnesia (*Magnesia carbonica*), die von Sportsleuten als schweißaufsaugendes Mittel viel benutzt wird, ferner Bolus alba (ein Tonerdesilikat), welches als 20%iger Zusatz ebenfalls eine gut austrocknende Paste liefert (s. oben).

Unter den übrigen mineralischen Pudern sind noch Bolus rubra (wasserhaltige kiesel-saure Tonerde mit Eisenoxyd) und kohlensaurer Kalk (*Calcium carbonicum*) zu nennen.

Besonderer Erwähnung bedürfen das stark eintrocknende Zinkoxyd, der natürliche Galmei (Zinkkarbonat + Zinksilikat) und das bekannte Talkum (Magnesiumsilikat).

Wichtig für die Darstellung einer guten Trockenpasta ist auch die Wahl der Fettgrundlage. Die bekannte Lassarsche Paste, bestehend aus 2 Teilen Vaseline, je 1 Teil Mehl und Zinkoxyd neben einer geringen Menge Salizylsäure, entspricht diesen Anforderungen nicht, da die Wirkung nur schwach austrocknend und die Konsistenz durch Anwendung der Vaseline mehr salben- als pastenähnlich ist.

Weit besser als Vaseline eignen sich für den genannten Zweck benzoiniertes Schweinefett, Olivenöl, Mandelöl und Leinöl und zwar aus folgendem Grunde: Je weicher und weniger zäh das angewendete Fett ist, desto schneller durchdringt es die äußere Hornschicht, wird von dieser eingesogen und hinterläßt auf der Haut eine Pastenschicht, die gerade noch so viel Fett enthält, um die wirksamen Bestandteile auf der Haut zu fixieren und so die austrocknende Wirkung des einverleibten Puders voll zur Geltung kommen zu lassen.

Talkum oder Speckstein, ein aus Magnesiumsilikat bestehendes Pulver, eignet sich wegen seiner chemischen Indifferenz vorzüglich als Pastenkörper und wird mit gutem Erfolge überall dort verwendet, wo bisher vegetabilische Pflanzenpulver üblich waren. Der natürliche Galmei ist ein in England allgemein eingeführtes Mittel und verdient eine besondere Beachtung, weil er die milde austrocknende Wirkung des Zinkoxyds mit einer typisch fleischfarbenen Tönung verbindet, die ihn für den Gebrauch in der Kosmetik hervorragend geeignet machen.

Unter den vegetabilischen Pastengrundlagen sind Weizen-, Roggen-, Kartoffel- und Reismehl die gebräuchlichsten, doch liefern sie für sich allein angewandt nicht glänzend austrocknende Pasten, sind aber in Verbindung mit mineralischen Pudern recht brauchbar.

Zinkoxyd ist ein stärker und zugleich milde austrocknendes Mittel. Obwohl es nicht reduziert, besitzt es keratoplastische Eigenschaften, was so zu erklären sein könnte, daß ZnO chemisch wie PbO als Kontaktsubstanz die Zellen zur O-Aufnahme aus dem Protoplasma anregt und so verhornend wirkt. Denkbar ist auch die Bildung von Zinkalbuminat, welches dem Verhornungsprozeß zugänglicher wäre als die Zelle für sich allein.

Wählt man aus den genannten Mitteln die geeignetsten, so ergibt sich eine Zinkpasta (*Pasta Zinci vulgaris*), die zur Bekämpfung von Bläschen, Schuppen, Röte, feuchten Hautstellen vor der Pasta Lassar und der Pasta Zinci des Arzneibuches den Vorzug verdient.

| | |
|-------------------|------|
| Rp.: Zinkoxyd | 24,0 |
| Kieselgur | 4,0 |
| Ol. benzoinat. | 12,0 |
| Adipis benzoinat. | 60,0 |

Man kann die Wirkung dieser Pasta durch Zusatz von 10% Schwefel noch steigern und dadurch bei Behandlung der erwähnten Hautaffektionen zu oft ganz überraschend schnellen Heilerfolgen gelangen. Die so entstehende Pasta ist die bekannte Zink-Schwefelpasta und hat die folgende Zusammensetzung:

| | |
|------------------|------|
| Zinc. oxydat. | 14,0 |
| Sulfur. praec. | 10,0 |
| Terrae siliceae | 4,0 |
| Ol. benzoinat. | 12,0 |
| Adip. benzoinat. | 60,0 |

Um diese Paste für kosmetische Bedürfnisse noch geeigneter zu machen, empfiehlt sich ein Zusatz von 1% Zinnober, so daß die Formel lauten würde:

| | |
|-----------------------|------|
| Pasta Zinci sulfurata | 99,0 |
| Cinnabaris | 1,0 |

Auf diese Weise wird ein hautfarbener Ton erzeugt, der für die meisten Anforderungen genügen dürfte. Für besondere Gesichtsfarben wird man sich anderer Zusätze, wie z. B. Karmin oder Ocker bedienen. Zum genaueren Studium dieser Frage sei auf das Kapitel „Puder und Schminke“ hingewiesen und im übrigen nur bemerkt, daß sich bisher bei Pasten die mineralischen Farbenzusätze den organischen als überlegen gezeigt haben.

Die hautfarbene Zinkschwefelpaste (Pasta Zinci sulfurata rubra) stellt in der Kosmetik ein spezifisches Hausmittel gegen alle eitrigen Follikulitiden (Eiterpickeln) und beginnenden Ekzeme dar, kurz, wie der Volksmund sich ausdrückt, gegen Hautunreinigkeiten aller Art.

Was nun die chemische Wirkung der Zink-Schwefelpaste anbelangt, so wurde bereits gezeigt, daß dem Kieselgur eine physikalische, dem Zinkoxyd wahrscheinlich eine katalytisch-austrocknende Wirkung zukommt, während das benzoinierte Schweinefett und Olivenöl durch Eindringen in die Hornschicht ein Gegenmittel gegen eine von den Pudern verursachte, allzu starke Sprödigkeit der Haut darstellt.

Wird also auf diese Weise den Bakterien die wachstumsbegünstigende Feuchtigkeit entzogen, so tritt mit dem Schwefel eine bakterientötende Wirkung hinzu von gleichzeitig keratoplastischen d. h. hornbildenden Eigenschaften, hervorgerufen durch eine milde Reduktionswirkung, die dem Schwefel bei geringer Dosierung eigen ist.

Über die Chemie der Schwefelwirkung¹⁾ auf die Haut ist das Urteil noch nicht endgültig abgeschlossen. Jedoch haben zwei Ansichten große Berechtigung auf Wahrscheinlichkeit. Einmal die physiologische Wirkung des Schwefels als hornbildendes Mittel und daneben die bakterientötende Eigenschaft des in Berührung mit der Haut sich bildenden Schwefelwasserstoffs. Was die physiologische Wirkung des Schwefels anbelangt, so weise ich zunächst auf den ungleich höheren Schwefelgehalt hin, den die Hornschicht gegenüber der darunter liegenden Stachelschicht aufweist. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß der Schwefel zum Aufbau der schwefelhaltigen Verbindungen der Hornschicht, nämlich des Cystins und Cysteins beiträgt. Andererseits gelangte ich, angeregt durch Arbeiten P. G. Unnas, der mikroskopisch-chemisch durch Millons Reagens eine andere Eiweißverbindung, das Tyrosin, als wichtigen Bestandteil der Hornsubstanzen nachwies, zu einer Bestätigung seiner Befunde durch Isolierung des Tyrosins. Es zeigte sich, daß die gewonnene Menge Tyrosin mit dem Grade der Verhornung stieg, daß also z. B.

¹⁾ Siehe auch das Kapitel „Kosmetische Chemie der mineralischen Drogen“ S. 59ff.

Büffelhorn bedeutend mehr Tyrosin enthielt, als die menschliche Fußsohle und diese wieder mehr als die unverhornte Oberhaut. Hieraus ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Zufuhr des Schwefels durch seine Reduktionswirkung die Tätigkeit des an sich schon reduzierenden Tyrosins beim Aufbau der Hornsubstanzen begünstigt.

Daß andererseits eine Schwefelwasserstoffwirkung vorhanden ist, lehrt ein einfaches Beispiel. Gibt man zu einer eiweißhaltigen Salbe, z. B. einer Caseinsalbe, Schwefel, so entwickelt sich, auch ohne Berührung mit der Haut bald ein intensiver Geruch nach H_2S . Dieselbe Wirkung, wenn auch in weit schwächerem Maße macht sich geltend, wenn die nicht eiweißhaltige Zinkschwefelpaste mit der eiweißhaltigen menschlichen Haut in Berührung kommt. Auch dem H_2S kommen neben seinen bakterientötenden Eigenschaften, vermöge seiner schwachen Reduktionswirkung keratoplastische Eigenschaften zu.

Die Bedeutung der Zinkschwefelpaste tritt erst ins rechte Licht, wenn man sie an der Hand der Entwicklung der Hauptheilmittel gegen Ekzem betrachtet. Diese und das Ungt. diachylon von Hebra, das Ungt. Zinci benzoatum von Erasmus Wilson, die Zink-Salizylpaste von Lassar und die Zinkschwefelpaste von P. G. Unna.

Die Empfehlung von Hebra stützt sich auf die Beobachtung, daß in einem Falle von Fußschweiß eine aus Bleipflaster und Leinöl hergestellte Salbe nicht nur den Fußschweiß, sondern auch ein begleitendes Ekzem zur Heilung brachte. Die ekzemheilende Wirkung des Bleipflasters gewann bald die ganze Ärzteswelt Deutschlands für sich, so daß in den folgenden Jahrzehnten das Ungt. Hebrae zu einem allgemeinen Ekzemheilmittel wurde.

Eine ebenso allgemeine Verbreitung gewann in England und dem englisch sprechenden Amerika die von Erasmus Wilson angegebene Zinksalbe, die eine Mischung von Zinkoxyd mit benzoiniertem Fett darstellt. Während in der ursprünglichen Form der Hebraschen Salbe die Fettzersetzung und Ranzidität eine unausbleibliche Begleiterscheinung darstellt, suchte Wilson von vornherein die Neigung des Fettes zur Zersetzung durch Zusatz von Benzoeharz zu verhindern.

Zersetzt oder unzersetzt, beide Salben erfüllten ihren Zweck als Ekzemheilmittel vollkommen. Der Fortschritt, den Lassar einführte und der auch seiner Paste einige Jahrzehnte eine Vorherrschaft in der Ekzembehandlung sicherte, war der Zusatz eines Puders — des Mehles — zur Zinksalbe. Auch er versuchte die Ranzidität des Fettes aufzuheben durch Zusatz einer geringen Menge (2%) Salizylsäure. Obwohl die dadurch entstehende Paste keine spezifische Salizylwirkung mehr erkennen ließ, nannte er sie Salizylpaste. Ihre eigentliche Bedeutung bestand darin, daß sie im Gegensatz zur Hebraschen und Wilsonschen Salbe den Zusatz eines eintrocknenden Pulvers erhielt. Hiermit war der exsudativen Beschaffenheit des Ekzems ebensowohl Rechnung getragen wie dem Bedürfnis der Praxis nach einem weniger schmierenden Heilmittel.

Diesem letzteren Bedürfnis entsprang auch die von P. G. Unna gleichzeitig eingeführte Form seiner Zinkpaste, wobei er aber den höchsten Nachdruck auf die eintrocknenden Zusätze legte. Seine Wahl fiel deshalb auf ein mineralisches Pulver höchster Austrocknungsfähigkeit, die Kieselgur. Unna beschränkte sich aber nicht allein auf dieses rein physikalische Trockenmittel, sondern suchte auch nach einem chemischen und wählte hierzu die schon lange vor Hebras Auftreten in Deutschland bekannte und viel benutzte Eigenschaft des Schwefels, Ekzeme zu heilen. Weil eine Mischung des Schwefels direkt mit Hebrascher Salbe wegen der Bildung des schwarzen und stark reizenden Schwefelbleis untunlich war, nahm Unna

als Grundlage seiner Paste die Wilsonsche Salbe, welcher er einen Zusatz von Kieselgur und Schwefel gab.

Durch diese Zusätze wurde eine weitere Beigabe von antiseptischen Mitteln unnötig.

Durch die Zugabe des Schwefels in Unnas Pasta Zinci sulfurata, die sich für die Zwecke der Ekzembehandlung hervorragend bewährt hat, war aber eine radikale Teilung der Medikamente eingetreten, wie sie bei früheren Ekzemsalben und -pasten nicht bestand. Entschleißt sich der Arzt für die Behandlung mit Hebrasalbe, so ist eine Ergänzung durch Zinkschwefelpasta ausgeschlossen. Daher kommt es, daß in Österreich, der Heimat der Hebrasalbe, die Zinkschwefelpaste fast unbekannt ist, während sie sich in Deutschland einen großen Teil des Gebietes der Ekzembehandlung erobert hat.

Eine solche Alternative wäre in Wirklichkeit unnötig. Es kommt nur darauf an, beide Pasten, jede an ihrer Stelle richtig anzuwenden. Unna hat gezeigt, daß die Wirkung dieser beiden Mittel diametral entgegengesetzt ist. Während sie in der Hauptsache, nämlich der Eigenschaft, die Ekzemorganismen zu vernichten, übereinstimmen, wirkt die Hebrasche Salbe als oxydierendes Mittel erweichend und aufhellend auf die Hornschicht, die Zinkschwefelpaste dagegen als reduzierendes Mittel eintrocknend und eventuell verdunkelnd. Man wird also zweckmäßig die Hebrasche Salbe auf die schuppigen und kallösen Ekzeme beschränken und die Zinkschwefelpaste bei erythematösen, vesikulösen und nässenden Ekzemen anwenden oder man wird im Verlauf eines Falles ein nässendes Stadium durch Behandeln mit Zinkschwefelpasta rasch zum Eintrocknen bringen, um dann zur einfachen Fettbehandlung (Vaseline) oder Anwendung eines schwefelfreien Reduktionsmittels (Ungt. Resorcini comp.) überzugehen, worauf man dann immer noch, um die Haut weich und geschmeidig zu machen, die Hebrasche Salbe zum Schlusse benutzen kann.

Literatur.

- Lassar, Über Salizylpasten, Monatsh. f. Prakt. Derm. 1883 S. 97.
 Gruendler, Über Pasten. (Aus Dr. Unnas dermat. Labor.) Ebenda 1888 S. 1029.
 —, Allgemeine Therapie der Hautkrankheiten. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1899.
 —, Pathologie und Therapie des Ekzems. Alfred Hölder, Wien 1903.
 —, Zur Chemie der Haut. VIII. Der locker gebundene Schwefel der Hornsubstanzen. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1911 Bd. 52 S. 505.
 P. G. Unna, Die Pastenbehandlung der entzündlichen Hautkrankheiten, insbesondere des Ekzems. Ebenda 1884 S. 38.
 Golodetz, Die Wirkung des Schwefels auf die Haut. Med. Klin. 1911 Nr. 28.

b) Teer-Caseinpasten.

Die Idee, welche diesen Pasten zugrunde liegt, war, ein Mittel zu finden, welches die Tiefenwirkung der Salben mit der deckenbildenden Fähigkeit der Leime und Firnisse verband, aber gleichzeitig eine einfachere Auftragung und Entfernbarkeit gestattete als diese.

Das Vorbild stellte die Kuhmilch dar, in der Casein zu etwa 3% gelöst ist.

Das von P. G. Unna und O. Troplowitz konstruierte Ungt. Caseini ist eine Mischung von Alkali-Caseinat, Glycerin, Vaseline und Wasser. Ihre Formel lautet:

| | | |
|-----------------|--------|---|
| Casein | 14 | % |
| Alkali | 0,43 | % |
| Glycerin | 7,0 | % |
| Vaseline | 21,0 | % |
| Acid. carbolic. | 0,5 | % |
| Zinc. oxydat. | 0,5 | % |
| Aqu. dest. | ad 100 | |

Die auf diese Weise erzeugte Emulsionierung des Fettes ist noch weitergehend als die der Kuhmilch, da, wie das mikroskopische Bild zeigt, Fetttröpfchen von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ μ vorherrschen. Mit Kalksalzen und Säuren ist diese Paste unverträglich, da durch diese das Casein koaguliert und ausgefällt würde. Dagegen verträgt sie sich vorzüglich mit Zinkoxyd, Ichthyol und Teer, mit denen sie ein geradezu spezifisches Heilmittel gegen alle Formen von Pruritus (Hautjucken) abgibt.

Die besonderen Vorzüge des Unguentum Caseini sind aber mechanischer Natur und lassen diese Paste für die Kosmetik besonders wertvoll erscheinen.

Durch einfaches Verstreichen auf der Haut läßt sie sich zu einer beliebig dünnen, glatten, elastischen Decke verreiben, die in wenigen Minuten vollkommen trocken wird.

Vermöge ihrer besonderen Fähigkeit Emulsionen zu bilden nimmt sie bei Zusatz von Farben die kompliziertesten Farbtöne an und läßt sich durch einfaches Abwaschen mit Wasser sofort wieder beseitigen. Sie ist daher vorzüglich geeignet, an Stelle der bisher üblichen Fettsalben zu treten, vor denen sie die absolute Ungefährlichkeit für die Haut und die leichte Entfernbarkeit voraus hat.

Auch als prophylaktisches Mittel gegen Einbrennen auf der See und auf Gletschern (Gletscherbrand) und bei Hautaffektionen die sich unter Einfluß des Lichtes verschlimmern, hat sie sich ausgezeichnet bewährt.

Literatur.

P. G. Unna, Über Caseinsalben. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1895 Bd. 20 S. 301.
—, Unguentum Caseini, eine neue Salbengrundlage. Deutsche Medizinal-Ztg. 1895 Nr. 19.

c) Unguenta composita und Unguentum Wilkinsonii.

Praktische Erfahrungen in der Wundbehandlung führten dazu, eine besondere Gruppe von Arzneimitteln unter dem Namen der „reduzierenden Mittel“ abzutheilen. Es zeigte sich, daß die Bildung von Granulationen des Gefäßbindegewebes durch oxydierende Mittel gefördert, durch reduzierende Mittel aufgehalten wurde.

Umgekehrt förderten die reduzierenden Mittel den Abschluß der Wunde (die Überhornung oder Keratoplasie), während die oxydierenden Mittel dieselbe verzögerten. Es stellte sich somit ein wichtiger Gegensatz aus der Anwendung der reduzierenden und der oxydierenden Heilmittel auf die verschiedenen Bestandteile der Haut heraus.

Auf Grund dieser Tatsachen wurde zunächst in der Geschwürsbehandlung die allgemeine Regel verfolgt, die Behandlung mit oxydierenden Mitteln zu beginnen und mit reduzierenden zu schließen.

Weshalb die Verhornung, abgesehen von anderen Vorbedingungen (H_2O -Verlust) im wesentlichen auf Grund einer vorhergehenden Reduktion stattfindet, ist durch die neuen Ergebnisse der biochemischen Forschungen in einfacher Weise aufgeklärt worden.

Hiernach besteht ein Überfluß von Sauerstoff nur in der untersten Schicht der unverhornten Oberhaut, der sog. Keimschicht. Hier befindet sich der einzige „Sauerstoffort“ innerhalb der Oberhaut. Die nach außen folgenden älteren Schichten der unverhornten Oberhaut enthalten viel weniger freien Sauerstoff und dieser geht ganz verloren, wenn die Oberhaut sich zur Verhornung anschickt. Die nur aus den verhornten Oberhautzellen zusammengesetzte Hornschicht ist, wie die Färbung mit übermangansaurem Kali zeigt, in maximaler Weise reduzierend und stellt dadurch als Ganzes einen starken „Reduktionsort“ der Oberhaut dar. Als eine Folge dieses starken Sauerstoffverbrauchs in der verhornenden Zelle kann

auch der Umstand angesehen werden, daß die Zellenmitte zerfällt und einige Aminosäuren (Tyrosin, Tryptophan, Cystin) an die am stärksten verhornte äußere Hülle der Hornzelle abgibt. Dieses chemische Verhalten der Oberhaut bei der Verhornung macht es selbstverständlich, daß reduzierende Mittel (Schwefel, Resorcin, Pyrogallol, Ichthyol) die Verhornung beschleunigen, oxydierende Mittel dagegen (Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Jod- und Chlormittel) sie verzögern.

Ist somit die Theorie der reduzierenden Heilmittel ursprünglich aus dem Studium der Wundbehandlung herausgebildet, so hat die Folgezeit gelehrt, daß ihnen ein viel weiteres Anwendungsgebiet zukommt, nämlich das der parasitären Dermatosen, welche auch in der Kosmetik eine große Rolle spielen, denn auf sehr viele Parasiten wirken die reduzierenden Mittel durch Sauerstoffentziehung giftig ein. In diesem Falle vereint sich bei ihnen also eine vernichtende Wirkung auf die Parasiten mit einer fördernden Wirkung auf die Verhornung.

Von den reduzierenden Mitteln kommen für die Kosmetik hauptsächlich diejenigen in Betracht, welche nicht gleichzeitig eine dunkle Verfärbung der Haut hervorrufen, also besonders Schwefel und Resorcin. Immerhin kann man sehr wohl auch die stärker wirkenden, aber an und für sich dunkelfärbenden Reduktionsmittel, vor allem Ichthyol auf der Haut verwenden, wenn man ihre Anwendung auf die Nacht beschränkt. Ganz hervorragend hat sich in dieser Beziehung das Ungt. Resorcini compositum bewährt:

| | |
|----------------|--------|
| Resorzin | 5 |
| Ichthyol | 5 |
| Acid. salicyl. | 2 |
| Vaseline | ad 100 |

Das Hauptmittel in dieser Formel stellen die 5% Resorcin dar, ein ausgezeichnetes bakterientötendes Mittel.

Ihnen nahe an reduzierender Kraft steht das Ichthyol, während die Salizylsäure (2%) das Eindringen der beiden anderen Mittel in die Hornschicht sichert. Zugleich wirkt sie wie ein Korrigens besonders auf das Ichthyol, insofern ihr leicht schälender Effekt die gebräunten obersten Hornzellen beständig zur Abschuppung bringt.

Diese Umstände bedingen es, daß das Ungt. Resorcini compositum ein sehr wirksames und doch mildes Heilmittel für das ganze Heer der gewöhnlichen Hautparasiten, bei nur nächtlicher Anwendung bildet. Bei Tage treten an ihre Stelle hautfarbene oder unsichtbare Pasten oder Puder, z. B.:

Pulvis cuticolor
oder
Gelanth-Krem.

An das Ungt. Resorcini compositum schließen sich noch eine Reihe stärkerer Reduktionsmittel an, welche allerdings für die Kosmetik keine so ausgedehnte Anwendung zulassen. Es sind dies hauptsächlich Pyrogallol und die verschiedenen Teerpräparate. Auch Pyrogallol kommt am besten als Ungt. Pyrogalloli compositum zur Anwendung:

| | |
|----------------|--------|
| Pyrogallol | 5 |
| Ichthyol | 5 |
| Acid. salicyl. | 2 |
| Vaseline | ad 100 |

Die Teermittel werden meistens dann verordnet, wenn das Symptom des Juckens in den Vordergrund tritt, weil dem Teer in erster Linie juckstillende Eigenschaften zugeschrieben werden. Sie haben aber im allgemeinen den Nachteil, bei längerem Gebrauch durch eine zu starke Verhornung der Ausgänge der Haar-

follikel einen papulösen Ausschlag hervorzurufen, der auf die Haarfollikel beschränkt ist, die sog. Teerakne. Diese wird dadurch erzeugt, daß die Teerpräparate wohl gute Überhornungsmittel, aber nicht ebenso gute Abtötungsmittel für die Hornparasiten sind. Die Folge davon ist, daß sich unter den verschlossenen Ausgängen der Haarbälge Kokkenkulturen bilden, welche das Bild der entzündlichen Teerakne herbeiführen.

Ganz im Gegensatz zum Teer wirkt in dieser Beziehung der Schwefel. Er verstärkt die Verhornung nur in schwacher Dosis, in sehr starker dagegen wirkt er nicht mehr keratoplastisch, sondern oft sogar keratolytisch und außerdem stets als starkes Kockengift.

Es ist deshalb immer zweckmäßig, größeren Dosen von Teer auch größere Mengen von Schwefel als Korrigens hinzuzufügen oder wenigstens dem Teer ein wenig Salizylsäure beizugeben, um den Verschluß der Haarfollikel zu verhindern.

Ein bewährtes altes Teermittel dieser Art ist die vom älteren Hebra vereinfachte Wilkinsonsche Salbe, welche neben Schwefel und Teer noch Kreide enthält:

| | |
|-----------------|-----|
| Cretae alb. | 5 |
| Sulf. sublimat. | 7,5 |
| Ol. Rusci | 7,5 |
| Sapon. Kalin. | 15 |
| Ad. suill. | 15 |

Literatur.

- P. G. Unna, Überhäutung und Überhornung (Dermatoplasie und Keratoplasie). Berl. klin. Woch. 1883 Nr. 35.
 —, Ichthyol und Resorcin als Repräsentanten der Gruppe reduzierender Heilmittel. Derm. Studien (Ergänz. zu Monatsh. f. Prakt. Derm.), Heft 2 u. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1886 S. 544.
 —, Neue Tatsachen über reduzierende Heilmittel. Dtsch. Med.-Ztg. 1896 S. 89.
 —, Über Ichthyol. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1897 Bd. 25 S. 533.
 —, Weitere Versuche über die reduzierenden Heilmittel. Dtsch. Med.-Ztg. 1897 Nr. 69.
 —, Zur Chemie der Haut. VIII. Der locker gebundene Schwefel der Hornsubstanzen. Ebenda 1911 Bd. 52 S. 505.
 Golodetz, Die Wirkung des Schwefels auf die Haut. Med. Klin. 1911 Nr. 28.
 P. G. Unna, Allgemeine Therapie der Hautkrankheiten. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1899.
 —, Pathologie und Therapie des Ekzems. Alfred Hölder, Wien 1903.
 —, Kriegsaphorismen eines Dermatologen. 2. Aufl. Hirschwald, Berlin 1917.

d) Schälmittel.

Wenn der Einfluß der reduzierenden Mittel auf die Spitze getrieben wird, wenn beispielsweise die Gesichtshaut mit einer 40%igen Resorcinsalbe eingerieben wird, so dringt die Verhornung so rasch und energisch in die Tiefe, daß sich auf der Haut eine Hornschale bildet und wenn diese abgestoßen wird, sprechen wir nicht wie gewöhnlich von einer Abschuppung, sondern von einer Schälung der Hornschicht.

Auf diese Weise kann man mit leichter Mühe und in wenigen Tagen einen großen Teil der Oberhaut nach vorausgegangener künstlicher Verhornung beseitigen.

Nach diesem Prinzip ist die „Pasta lepismatica“ konstruiert, die allgemein zur Schälung der Gesichtshaut bei seborrhoischen Affektionen, trockenen Ekzemen, besonders aber bei der Gesichtsröte (Rosacea) zur Anwendung kommt.

| | |
|--------------------------------|----|
| Ichthyol | 10 |
| Vaselin | 10 |
| Resorcin | 40 |
| Pasta Zinci Unna ¹⁾ | 40 |

Der Zusatz von Ichthyol, einem sehr milden Schälmittel, welches allerdings eine Braunfärbung, sowohl der Salbe als auch der entsprechenden Horndecke bedingt, dient dazu, die Wirkung gegen unvorhergesehene Zufälle zu sichern.

Die Schälkur wird folgendermaßen ausgeführt:

Da die Pasta lepismatica bei direktem Auftragen auf die Haut Schmerzen verursacht und andererseits der Arzt die Empfindlichkeit der Haut im voraus nicht genau ermessen kann, so ist es empfehlenswert, beim ersten Male die Haut mit einem Schutzfirnis zu versehen, durch welchen hindurch die Schälpaste ihre Wirkung ausübt. Als solchen benutzt man Gelanthcreme oder einen dünnen Aufstrich irgendeiner Zinkpaste. Bei den folgenden Einreibungen wird diese Unterlage immer weniger und schließlich nur noch auf den empfindlichsten Teilen der Gesichtshaut (Backenknochen, Umgebung der Augen) verwendet. Schon nachdem die erste Resorcinwirkung stattgefunden hat, ist die weitere Auftragung der Schälpaste wesentlich weniger schmerzhaft. Die Menge der Schälpaste auf den einzelnen Teilen des Gesichts richtet sich nach der Stärke der zu beseitigenden Hautkrankheit. Im allgemeinen bemüht man sich, bei den späteren Einreibungen durch Veränderung der Menge der Schälpaste sowohl wie der Unterlage die entstehende Maske auf allen Teilen des Gesichts möglichst gleichmäßig zu erzeugen. Der Gang der Schälung spielt sich im Laufe von höchstens 6—8 Tagen ab, indem jeden Morgen und Abend die Schälpaste eingerieben wird. Nach 3 Tagen pflegt die entstehende, künstlich verdickte Hornschicht („Brennhaut“) eine genügende Dicke zu besitzen. Die mimischen Bewegungen sind behindert, die Gesichtshaut macht den Eindruck einer starren Maske. Hört man jetzt mit den Einreibungen auf, so beginnt die abgestorbene Haut, sich von selbst allmählich zu lösen, zunächst an den am meisten bewegten Stellen, den Mundwinkeln. Von hier aus reißt die Maske leicht ein und die ersten sich ablösenden Lamellen legen Teile der Backen bloß, unter denen die jüngere und gesündere Haut zum Vorschein kommt. So geht die Ablösung partienweise weiter, wobei zuletzt nur noch an den unbeweglichsten Stellen (Stirn und Nasenspitze) Teile der Maske haften bleiben. Man beschleunigt und schützt zugleich diesen Abfall der Maske durch Auftragen von Zinkleim während der zweiten Hälfte der Woche. Noch beliebter ist ein Wechsel zwischen Zinkleim und Zink-Ichthyol-Salbenmull während der Abheilung.

Wo es nicht auf schnelle Entfernung der Maske ankommt, kann man sie auch unter Zinkleim noch 2—3 Tage länger auf der Haut sitzen lassen, wonach sie dann gewöhnlich unbeschädigt als ein Ganzes abgenommen werden kann. Eine solche Ganzmaske gleicht auf das Genaueste einem Gipsabdruck und läßt sich durch Lack oder Firnis konservieren.

Die allgemeine Verbreitung, welche diese Form der Schälung gewonnen hat, beruht auf der gleichmäßigen, festen und zähen Beschaffenheit der entstehenden Hornschale, welche sich in wenigen großen zusammenhängenden Lamellen von der Haut ablöst.

Zwei Hauptbedingungen, welche zusammentreffen, um dieses wichtige Kosmetikum auf der Haut anzuwenden sind:

¹⁾ Pasta Zinci Unna:

| | |
|----------------------------|----|
| Terr. silic. | 5 |
| Zinci oxyd. | 25 |
| Ol. benzoinat. c. resina | 10 |
| Adeps benzoinat. c. resina | 60 |

1. Die relativ geringe Dicke der Gesichtshornschicht.

2. Der relativ große Blutreichtum derselben.

Wo diese günstigen Bedingungen nicht zusammentreffen, erreicht man keine gute Schälung der Haut. So lassen sich z. B. Hände und Arme mit der Pasta lepis-matica nicht schälen. Die Hornschicht ist hier zu dick. Es bildet sich wohl eine Schale, die aber der Haut so fest anhaftet, daß sie sich nicht in einigen Tagen als Ganzes abstößt. Man kann also die Dauer der Schälung an diesen Hautstellen nicht berechnen, denn es fehlt die durch den Blutreichtum der Gesichtshaut erzeugte Gegenreaktion, welche mit Sicherheit nach 3—4 Tagen eine Schwellung der Gesamthaut, dadurch eine bedeutende Spannung der erzeugten Schale und damit ihre Ablösung herbeiführt. Tritt diese Gegenreaktion zu früh — schon nach 24 Stunden — ein, entsteht mit einem Worte ein starkes Ödem, so hat man statt der Schalen- eine Blasenbildung zu befürchten. Diese Fälle sind selten und eignen sich dann nicht zu einer Resorcinschälung. Um aber in allen Fällen ein gleichmäßig gutes Resultat zu erreichen, ist es eben empfehlenswert, vor jeder Schälkur die Gesichtshaut mit einer entzündungswidrigen und schmerzstillenden Paste zu bedecken, z. B. Pasta Zinci, Gelanthcreme oder Eucerin-creme, und durch diese Bedeckung hindurch die Schälung stattfinden zu lassen. Man beginnt also am ersten Tage die Schälung mit einer Unterlage von Zinkpaste und einer Überlage von Pasta lepis-matica, geht am 2. Tage mit der Zinkpaste schon sehr zurück und läßt sie am 3. Tage ganz fort. Am 4. Tage muß die Schale fertig gebildet sein und man läßt sie sich jetzt unter dem Schutze von Zinkichthyolsalbenmull oder Zink-Ichthyollein abstoßen.

Wo die obigen Bedingungen nicht vorliegen, wo man also eine Schälung der Hornschicht auf einer dicken Oberhaut und wenig reagierenden Lederhaut vornehmen will, da tritt an Stelle der Pasta lepis-matica die Salizylsäure. In diesen Bereich fallen auch die Schälungen aller Schwielen und Leichdörner.

Wenn schon die Schälung mit hohen Dosen von Resorcin nicht ganz schmerzlos ist, wohl aber durch eine Unterlage von Zinkpaste zu einer schmerzlosen gemacht werden kann, so ist jede Schälung mit Salizylsäure eine von Anfang bis zu Ende schmerzhaft, wenn sie auf einer so zarten Haut wie der Gesichtshaut vorgenommen wird. Was sie auf den Extremitäten zu einer relativ schmerzlosen macht, ist die Dicke der Hornschicht. Während andererseits die Resorcinschälung nur am Gesicht gut gelingt, weil die Haut mit Schwellung reagiert, so paßt die Salizylschälung deshalb für die relativ blutarme Haut der Extremitäten, weil die Salizylsäure die Eigenschaft besitzt, die Hornschicht in eine Schale zu verwandeln, welche von selbst abfällt.

Aus diesem Grunde eignet sich die Salizylschälung besonders für die Abschälung von gewöhnlichen Schwielen der Handflächen, Fußsohlen und Leichdörnern, der angeborenen und erworbenen Hyperkeratosen der Fußsohle, der verhornten Muttermaler usw.

Eine besondere Bedingung für die Wirksamkeit hoher Salizyldosen ist die Mithilfe einer impermeablen Bedeckung, wie sie in idealer Form durch die Salizylguttaplaste erreicht wird. Unter diesen bleibt die weißlich verfärbte, salizylierte Hornmembran feucht und stößt sich rasch ab.

Eine ungemeine Verbreitung haben die nach dem Typus des Salizylguttaplasts hergestellten kombinierten Salizylpflaster gefunden.

Literatur.

P. G. Unna, Eine besondere Eigenschaft der Salizylsäure. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1882 S. 128.

- P. G. Unna, Allgemeine Therapie der Hautkrankheiten. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1899.
 —, Pathologie und Therapie des Ekzems. Alfred Hölder, Wien 1903.
 —, Rosacea. Med. Klin. 1907 Nr. 36—40.

e) Pyrogallol- und Resorcin-Salbenstifte.

Die Salbenstifte bilden unter der Anwendung der verschiedenen Fettsalben nur ein scharfumgrenztes kleines Kapitel.

Die Salbenstifte kommen immer nur dort in Betracht, wo es sich darum handelt, auf ganz umschriebene Hautstellen eine sehr energische Wirkung auszuüben. Sie erfüllen also von seiten der Fette die Indikationen, die sonst durch Ätzungen erreicht werden. Pyrogallol, Salizylsäure, Chrysarobin und Cignolin sind daher auch fast die einzigen starken Medikamente, welche für diesen Zweck in Betracht kommen. Ihre Herstellung wurde sehr vereinfacht, als Oskar Troplowitz die Brauchbarkeit des Adeps lanae durch eingehende Untersuchungen für die Hauttherapie feststellte. Das Adeps lanae übertraf nämlich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt bei bedeutender Zähigkeit und Klebkraft das Lanolin und ersetzte in vielen Beziehungen die bis dahin für solche Zwecke gebräuchlichen Harze. Troplowitz ersetzte also die früher übliche Mischung von Ölen mit wasserfreier Ölseife oder Harzen und Wachsen durch die einfache Formel:

| | |
|-------------|---|
| Wachs | 1 |
| Adip. lanae | 2 |

Hiernach sind die Formeln der gewöhnlich gebrauchten Salbenstifte die folgenden:

| | |
|--|----|
| 1. Rp.: Pyrogallol (Chrysarobin, Cignolin) | 10 |
| Cerae flavae | 30 |
| Ad. lanae | 60 |
| 2. Rp.: Acid. salicylic. | 20 |
| Cer. flav. | 25 |
| Ad. lanae | 55 |

Die Konsistenz des Salbenstiftes wird so gewählt, daß sie weich genug sind, um ohne viel Kraftanwendung einen Salbenstrich auf der Haut zu hinterlassen und doch auch wieder hart genug, um bei öfterem Gebrauch in der warmen Hand die Form des Stiftes zu bewahren und nicht zu einem formlosen Klumpen zusammengedrückt zu werden.

Die umschriebenen Hautleiden, bei denen die Salbenstifte hauptsächlich angewendet werden, sind die folgenden:

Umschriebene, kahle Flecke der behaarten Gegenden (Alopecia areata), die verschiedenen kreisförmigen Flecke der Trichophytien, sowohl des Bartes und behaarten Kopfes wie der unbehaarten Haut, und schließlich ganz umschriebene Fälle von Schuppenflechte und trockenem Ekzem. Der Salizylsalbenstift besonders ist, da er weder färbt noch schmutzt, das Hauptmittel bei umschriebenen Hornschichtverdickungen der Hohlhand. Will man derartige Stellen und sonstige Sprödigkeiten der Hohlhände nur einfetten, ohne ein Medikament zu gebrauchen, so sind einfache Salbenstifte aus einem Teil Wachs und 2 Teilen Adeps lanae zu empfehlen.

Literatur.

f) Arsensalben (Warzenbehandlung).

Es waren die epochemachenden Arbeiten von Binz und Schulz aus dem Anfang der achtziger Jahre, durch welche die pharmakologische Wirkung der arsenigen Säure zum ersten Male auf eine energische Sauerstoffbewegung im Gewebe zurückgeführt und dadurch zum ersten Male erklärt wurde. Die Anwendung auf die Haut verdanken wir P. G. Unna, welcher ein 5—10% Acidum arsenicosum enthaltendes Unguentum cinereum gegen die multiplen Warzen der Hände und des Gesichts empfahl.

Dieses Mittel ist dadurch ausgezeichnet, daß es nur die in raschem Wachstum befindlichen warzigen Gebilde, nicht aber die gesunde Haut angreift. Dadurch hat die Anwendung dieser Salbe vor den ebenso umständlichen wie schmerzhaften Ätzungen und chirurgischen Eingriffen große Vorteile und stellt sich als chemisches Gegenstück der heutigen Röntgenbehandlung an die Seite.

Die Anwendung geschieht in der Weise, daß die Salbe mit einem Hölzchen auf die einzelnen Warzen aufgetragen und darauf die ganze Haut der betreffenden Gegend mit einem gut klebenden Pflaster bedeckt wird. Natürlich sind auch Guttaplaste, die Quecksilber und Arsen enthalten, empfehlenswert. Um sich durch die häufige Selbstheilung der Warzen nicht täuschen zu lassen, empfiehlt es sich, die eine oder die andere Warze zur Kontrolle von der Behandlung auszuschließen.

Die genaue Untersuchung so behandelter Warzen hat ergeben, daß die Neubildung unter der Salbe nicht wie bei den gewöhnlichen Ätzungen durch totale Zerstörung zugrunde gehen, sondern daß die einzelnen Zellen unter einer elementaren Entartung sich verkleinern und aufgesogen werden.

Literatur.

- G. Binz u. H. Schulz, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 1879 Bd. 11 S. 200; 1881 Bd. 13 S. 256; Bd. 14 S. 345; 1882 Bd. 15 S. 322.
P. G. Unna, Heilung von Warzen und Feigwarzen ohne Schnitt und ohne Ätzung. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1882.

2. Sauerstoffsalben¹⁾.

Die Bedeutung der Sauerstoffmittel wurde wie die der reduzierenden zuerst beim Studium der Wundbehandlung erkannt.

Es ergab sich, daß durch sie die Granulationsbildung gefördert, die Verhornung gehindert wurde. Dabei stellte sich noch ein anderer Gegensatz zu den reduzierenden Mitteln heraus, der darin bestand, daß während diese in den gebräuchlichen Dosen nicht schmerzhaft, sondern sogar schmerzlindernd wirken, die Sauerstoffmittel dagegen schmerzhaft empfunden werden.

Die allgemeine Hyperkeratose der Haut, die in frühester Jugend beginnt und eine sehr hartnäckige Dermatoze darstellt, die Ichthyosis (Fischschuppenkrankheit) bildet ein dankbares Objekt einer solchen Sauerstoffbehandlung. Es empfiehlt sich, bei dieser Krankheit der Oberhaut gleichzeitig drei Dinge zuzuführen, welche ihr fehlen:

1. Ein dem Hautfett möglichst adäquates sauerstoffhaltiges Fett, das Eucerin.

2. Ein stark wasseranziehendes Salz, das Chlorkalzium und

3. Wasserstoffsuperoxyd

und zwar nach folgenden Formeln:

| | |
|---------------------------|--------|
| I. Perhydrol „Merck“ | 20 |
| Sol. Calc. chlorat. (30%) | 10 |
| Eucerin. anhydric. | ad 100 |

¹⁾ Siehe Kapitel: „Sauerstoff in der Kosmetik“.

oder

| | |
|----------------------------|--------|
| II. Perhydrol „Merck“ | 30 |
| Sol. Calc. chlorat. (30 %) | 20 |
| Eucerin. anhydric. | ad 100 |

Die zuletzt genannte Formel paßt für die schlimmsten Fälle von Ichthyosis nigricans (Schwarze Fischschuppenkrankheit).

Die neueren Untersuchungen der Wollfette haben nämlich gezeigt, daß die Cholesterinoxide, welche einerseits die große Wasseraufnahmefähigkeit der Wollfette bedingen, auch einer zu großen Verhornung (Hyperkeratose) entgegenarbeiten, wie sie bei der Ichthyosis vorliegt. Daher kann das Eucerin geradezu als spezifisches Mittel gegen Ichthyosis gelten, wie denn auch die beständige Einfettung mit Eucerin die leichtesten Fälle von Ichthyosis ohne weiteres zur Heilung bringt. Nun ist aber das wasserfreie Eucerin auch fähig, mehr als sein eigenes Gewicht an wäßrigen Medikamenten aufzunehmen, so das Perhydrol, welches der Haut aktiven Sauerstoff zuführt, und die Chlorkalziumlösung, welche die Hornschicht befähigt, sowohl aus der Luft wie aus der Cutis, Wasser an sich zu ziehen. Das Zusammenwirken dieser drei Medikamente ist nicht bloß in schweren Fällen der Ichthyosis, sondern bei allen übermäßigen Verhornungen anzuraten.

Außer gegen die Hyperkeratosen kommt die Anwendung der Sauerstoffmittel in der Kosmetik bei Pigmentierung der Oberhaut und der Haare in Betracht. Es ist bekannt, daß die Friseure die braunen Haare mit Wasserstoffsuperoxydlösung bis zu hellem Blond zu bleichen pflegen. Ebenso kann man die braune bis schwarze Farbe aller Pigmentmäler, der dunklen senilen Warzen, dann aber auch der Lentigines durch ein stark oxydierendes Mittel bleichen. Hierzu paßt wegen der umschriebenen Beschaffenheit dieser Affektionen am besten der Natriumsuperoxyd-Salbenseifenstift¹⁾, welcher aus getrockneter Natronseife unter Zusatz von 2½ % Natronsuperoxyd gepreßt wird.

Derselbe wird mit Wasser angefeuchtet und auf den dunklen Hautstellen verrieben, wodurch sich ein sauerstoffhaltiger Schaum bildet, welchen man auf der Hornschicht eintrocknen läßt. Außer diesem haben eine ausgedehnte Verwendung gegen die Pigmentierungen die Chloride des Quecksilbers und des Wismuts und zwar in folgender Salbenform:

| | |
|---------------------------|---------|
| Ungt. praec. alb. | |
| Ungt. bismut. oxychlorat. | āā 10,0 |
| Sublimat | 0,2 |

Während der erstgenannte Salbenstift mehr für die dauerhaften und gleichbleibenden Mäler empfehlenswert ist, eignen sich die Quecksilber- und Wismutoxychloridsalben besonders für die veränderlichen und weniger dauerhaften Pigmentaffektionen (Cloasma und Epheliden (Sommersprossen)).

Literatur.

P. G. Unna, Natronsuperoxydseife. Monatshefte f. Prakt. Derm. 1899 Bd. 29 S. 167.
—, Die Sauerstoffmittel in der Dermatologie. Derm. Woch. 1914 Bd. 59 S. 895.

3. Deckpasten.

a) Alaunpasten.

Der Ursprung dieser Pasten geht auf viele Jahrhunderte zurück. Schon am Hofe Marias von Medici war ein Mittel in Gebrauch, das aus Alaun und Hühner-

¹⁾ Hergestellt von P. Beiersdorf & Co., Hamburg.

eiweiß bestand und zum Aufhellen von Gesichtsflecken und zur Pflege der Hände diente.

M. Giovanni Marinello, Venedig 1562, empfiehlt u. a. Alumen plumosum gegen Pigmentationen der Haut, Sommersprossen und raue Hände. Später scheint dieses Mittel in Vergessenheit geraten zu sein. Jedenfalls findet sich Alaun selbst in den neueren Handbüchern für Kosmetik nur als Mittel gegen Hyperhydrosis (übermäßige Schweißabsonderung).

Vermischt man Alaun nach der folgenden Vorschrift mit Hühnereiweiß und gibt als Fettgehalt 8% Mandelöl hinzu, so erhält man eine Paste, die auf der Haut zu einem gipsartigen harten Überzug eintrocknet und sich daher für die Nachtbehandlung besonders eignet:

Pasta Albuminis aluminata.

| | |
|---------------------|----|
| I. Album. ovi sicc. | 17 |
| Aqua dest. | 70 |
| II. Aluminis | 8 |
| Aqu. dest. | 70 |

Lösung II wird heiß zur kalten Lösung I gesetzt und das Gemisch auf 87 eingedampft, dann fügt man hinzu:

| | |
|-----------------|---|
| Tinct. Benzoes | 3 |
| Ol. Amygdalarum | 8 |
| Extr. Flieder | 2 |

Die Wirkung der Paste ist stark hautbleichend und entfettend. Entzündungs-herde werden unter ihrem Einfluß rasch zum Verblassen gebracht.

Das hauptsächlichste Anwendungsgebiet sind die Hautseborrhöen einerseits und die Akne andererseits, ferner auch die ölige Seborrhöe des Gesichts und der Hohlhände (Seborrhoea oleosa). Um die Anwendung der an sich etwas harten Paste zu erleichtern, setzt man zweckmäßig Mittel zu, die ebenfalls bleichen und gleichzeitig die Konsistenz der Paste weicher machen, z. B. aromatischen Essig (Acetum aromaticum):

| | |
|---------------------------|----|
| Pasta albuminis aluminata | 20 |
| Acetum aromaticum | 10 |

Bei Behandlung der Seborrhöe werden Wismutpräparate zugesetzt, z. B.:

| | |
|---------------------------|------------------|
| Pasta albuminis aluminata | 20 |
| Ungt. Bismut. oxychlorati | 10 ¹⁾ |

Bei akneartiger Beschaffenheit der Haut kommt Schwefelzusatz in Betracht. Hierbei ist jedoch Folgendes zu bemerken: Das populärste Schwefelkosmetikum, das Kummerfeldsche Waschwasser (Kalkwasser und Schwefel) hat nur die Eigenschaft, die roten Aknepusteln zu beseitigen, wobei die Alkalien die Schwefelwirkung unterstützen. Dagegen wird durch dieses Mittel eine Schwärzung der Hautfollikel — die sog. Punktation — geradezu hervorgerufen. Will man also die gute Schwefelwirkung bei Akne mit der bleichenden Alaunwirkung verbinden, so muß man sich der Beihilfe von Säuren bedienen, Alkalien aber durchaus vermeiden. Eine solche Vorschrift ist z. B.:

| | |
|---------------------------|----|
| Pasta albuminis aluminata | 20 |
| Acetum aromaticum | 20 |
| Eucerinum anhydricum | 8 |
| Sulfur | 2 |

¹⁾ Ungt. Bismut. oxychlorati:

| | |
|---------------------|----|
| Bismut. oxychlorati | 10 |
| Adip. Lan. anhydr. | 10 |
| Adip. benzoinat. | 80 |

Mit besonderem Erfolge wird die Alaun-Eiweißpaste bei Behandlung der Hautpunktationen, jener schwärzlichen, punktförmigen Verfärbung der Ausgänge der Haarfollikel und Talgdrüsen angewandt, die von den Laien in den meisten Fällen für Mitesser gehalten und durch Ausquetschen mißhandelt wird.

b) Pasta Bismuthi oxychlorati.

Das Wismutoxychlorid spielt in der Kosmetik eine größere Rolle als das bekannte Bismutum subnitricum, wegen seiner blendend weißen Farbe und seiner bisher noch nicht geklärten Eigenschaften, die es zur Aufhellung dunkler Teints besonders geeignet macht. Es war in Deutschland früher so gut wie unbekannt, während es in Rußland, besonders bei den Schauspielern schon lange in Gebrauch war. In Deutschland eingeführt, hat es sich als ungemein brauchbares Hilfsmittel bei vielen kosmetischen Maßnahmen bewährt. Die geeignetste Fettgrundlage ist Stearinsäure, die ebenfalls im Gegensatz zu den meisten Fetten eine sehr weiße Farbe hat. Die Stearinsäure wird in Sol. Ammonici caustici zu Seife gelöst, der das Wismutoxychlorid zugesetzt wird zur Formel:

Rp.: Sapon. Ammon. stearinici 90,0
Bismut. oxychlorati 10,0

Diese Stearinpaste ist an und für sich schon ein altes gutes Mittel für die nächtliche Behandlung, bei welcher außer dem Wismutgehalt natürlich auch der Charakter als Ammoniakseife eine Rolle spielt. Eine ganz besondere Anwendungsart bildet aber diejenige als Hilfsmittel beim Waschen der Haut.

Ehe man das Gesicht mit einer guten Seife einschäumt, verreibt man auf der eingeschäumten Hautfläche etwas von der angegebenen Wismutsalbe, schäumt mit dieser die Gesichtshaut ein, wobei man durch Nachhilfe von Wasser oder Seife die richtige Konsistenz hervorbringt und wischt den so einmassierten dicken Seifenschaum, ohne ihn wieder mit Wasser abzuspuhlen, trocken mit einem Tuche ab. Es haben dann alle Eingänge der Knäuel- und Talgdrüsen etwas von dem Wismutseifenschaum aufgenommen und halten denselben fest. Die Wirkung ist gewöhnlich bald erzielt, indem diese Mischung von Stearinseife und Wismut einen unsichtbaren, aber sehr wirksamen Schutz bilden gegen alle Schädlichkeiten, welche den Teint während des Tages treffen, wie Bestrahlung oder Staub.

Wie brauchbar die Stearinsäure als Hautkosmetikum ist, zeigt eine kurze Betrachtung der chemischen Zusammensetzung des Hautfettes.

Unter den drei bekannten Fettsäuren der Haut spielt die Palmitinsäure eine unwesentliche Rolle. Die Hauptmenge wird von der Stearinsäure und Ölsäure geliefert, von denen die talgartige Stearinsäure hauptsächlich aus den Talgdrüsen, die Ölsäure aus den Kräueldrüsen stammt. Die Ölsäure bildet den flüssigen, aber sehr veränderlichen Bestandteil, während die Stearinsäure den festen, ziemlich unveränderlichen Anteil darstellt. So wichtig die sich schon an der Luft zersetzende, verharzende Ölsäure bei der Verarbeitung gewisser der Haut inkorporierten Medikamente (Chrysarobin, Cignolin) ist, so ist ein Übermaß derselben der Haut nicht zuträglich, wie z. B. die ölige Seborrhöe der Nase und des Kopfes sowie der fettige Handschweiß zeigen. Dagegen verträgt die Haut ganz vorzüglich eine künstliche Vermehrung der indifferenten Stearinsäure. Die ersten, welche diesen Vorzug der Stearinsäure in größerem Maßstabe in der Kosmetik anwandten, waren die Amerikaner, deren bekannter „Whitch hazel cream“ z. B. als Grundlage eine Stearinseife enthält die auch fast allen sog. fettfreien Cremen zugrunde liegt. Die sauberste und wirksamste Art der kosmetischen Behandlung ist die oben beschriebene Stearinwäsche mit der Pasta Bismuti oxychlorata.

c) Boluspuder-Pasten.

Die Bolusarten (besonders Kaolin) zeichnen sich, wie schon mitgeteilt, durch ihre vielseitige Aufnahmefähigkeit aus. Sie nehmen mit Vorliebe Fett, aber auch Wasser und sogar beides gleichzeitig auf.

Für die Kosmetik ist besonders eine Bolusmischung zu empfehlen, die hautfarben ist und entweder allein als Puder oder mit Flüssigkeiten gemischt als Paste auf den unbedeckt getragenen Körperteilen (also Kopf und Händen) verwendet wird. Bekanntlich wird eine Hautfarbe am besten durch Vermischen dreier Farben hervorgerufen: Weiß, Gelb und Rot. Weiß entspricht der Farbe der Lederhaut, Gelb der Farbe der Oberhautzellen und Rot der Farbe des Blutes. Eine schon sehr alte und bewährte Vorschrift benutzt hierzu die Vielfarbigkeit der Bolusarten.

Die sog. weiße Bolusart ist bekanntlich gelb, Bolus rubra durch Eisenoxyd rötlich gefärbt, während die weiße Farbe in der folgenden alt bewährten Vorschrift durch Zinkoxyd vertreten wird:

| | |
|----------------------------|----|
| Zinci oxydati | 2 |
| Boli rubrae | 2 |
| Boli albae | 3 |
| Magnes. carbon. | 3 |
| Amyl. oryzae (oder Talcum) | 10 |
| M. f. Pulvis cuticolor. | |

Die Hautfarbe wird hier also erreicht ohne Zusatz bestimmter Farbkörper. Will man für bestimmte Zwecke eine gelbliche Färbung haben, so empfiehlt sich ein Zusatz von 1 g Ichthylol.

Ein solcher Puder hat sich in der Kosmetik unter dem Namen Pulvis cuticolor ichthyolisatus ebenfalls seit langem eingebürgert.

Aus diesem hautfarbenen Gesichtspuder, der als allgemeiner Deckpuder für die Gesichtshaut, sowie zur Mattierung nach dem Auftragen von Fetten üblich ist, entstehen nun die hautfarbenen Pasten durch Zusatz von 30% Fett, also z. B.:

| | |
|-------------------|----|
| Pulvis cuticolor | 20 |
| Eucerini cum aqua | 10 |

Der besondere Vorzug dieser Bolusgrundlage liegt nun darin, daß man ihr auch wäßrige Flüssigkeiten, die eine antiekmazematöse Wirkung haben, beimischen kann, z. B.:

| | |
|------------------------|---|
| Pulvis cuticolor | 5 |
| Eucerini anhydrici | 3 |
| Liq. Plumbi subacetici | 2 |
| oder | |
| Boli alb. | 3 |
| Zinci oxyd. | 2 |
| Vaselin. | 3 |
| Liq. Alum. acet. | 2 |
| usf. | |

Nimmt man von derartigen Pasten sehr wenig und verreibt es auf der trocknen Haut, so hinterbleibt sehr bald nur ein pulverförmiger Überzug.

P. G. Unna, Pulvis cuticolor. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1898 Bd. 27 S. 244.

—, Allgemeine Therapie der Hautkrankheiten. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1899.

—, Über einen neuen farblosen Schutz gegen unerwünschte Wirkungen des Sonnenlichtes auf die Haut. Med. Klin. 1911 Nr. 12.

—, Die Kaolin-Glyzerinpaste in der Dermatologie. Med. Klin. 1913.

4. Glycerin in der Kosmetik.

Der bekannteste 3-wertige Alkohol, das Glycerin, stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die in Wasser leicht löslich, mit Spiritus in allen Verhältnissen

mischbar, dagegen in Äther, Chloroform und besonders in fetten Ölen unlöslich ist und mit Mineral- und Glycerinfetten nicht dauernd mischbar ist. Als Nebenprodukt bei der Stearinsäure- und Seifenfabrikation gewonnen, stellt es ein Mittel von stark hygroskopischer Eigenschaft — es nimmt bis zu 50% Wasser aus der Luft auf — dar. Auf der Haut bildet es einen gleichmäßigen, schlüpfrigen, nicht eintrocknenden Überzug, durchdringt die äußeren Epidermiszellen und macht die Hornschicht durchscheinend und weich. All diese Vorzüge haben dem Glycerin neben einer ausgedehnten Anwendung in der Chirurgie den ersten Platz in der Volkskosmetik und die Form des sog. Toiletteglyzerins verschafft, ungeachtet des großen Nachteils, welcher der hygroskopischen Beschaffenheit des Mittels anhaftet, die auf nicht stark verhornter Oberhaut Brennen und Jucken, ja selbst Rötungen erzeugt, die sich bis zu Entzündungen steigern können. Aus dieser Eigenschaft geht hervor, daß das Glycerin in reiner Form nur eine beschränkte Anwendung in der modernen Kosmetik finden kann, weil es selbst eine zu starke Eigenwirkung auf die Oberhaut besitzt, wenn diese nicht, wie an Handflächen und Fußsohlen übermäßig verhornt ist. Aber in zweckmäßiger Weise mit anderen Vehikeln gemischt, eröffnet sich dem Glycerin ein großes Anwendungsgebiet in der Kosmetik. Von diesen „korrigierenden Zusätzen“ haben sich zwei in hohem Maße bewährt, welche, mit Glycerin zu Salben bzw. Pasten vereinigt, die beiden besten Grundlagen für die Verwendung des Glycerins in der Hautpflege darstellen. Der eine dieser Zusätze ist die bekannte Fettart, das Oxycholesterinfett „Eucerin“, welches dadurch ausgezeichnet ist, daß es sich mit Glycerin mischen läßt; das andere Vehikel ist ein mit besonderen Eigenschaften ausgestattetes, mineralisches Pulver Kaolin (Porzellanerde) und die anderen Bolusarten.

Glycerin-Kaolin-Ichthyol-Paste.

Eine besondere therapeutische Wirkung des Glycerins besteht in der Bekämpfung umschriebener Hautentzündungen, wie Pusteln der Akne, Rosacea und Furunkel. Hier wirkt Glycerin in ähnlicher Weise wie heiße Umschläge oder wie der Quecksilber-Karbolguttaplast. Die Einwirkung haben wir uns so vorzustellen, daß das konzentrierte Glycerin durch seine hygroskopischen Eigenschaften die insensible Wasserverdunstung und damit den Zufluß von Gewebswasser zur Oberfläche der Haut vermehrt. Die Folge dieses vermehrten Wasserzuflusses ist eine seröse Durchtränkung des Hautgewebes, die zur Erweichung, zu schnellerer Abszeßbildung und zur Reifung von Eiterprozessen führt.

Um nun das Glycerin auf umschriebenen Stellen der Haut zur Wirkung zu bringen, bedarf es eines porösen Vehikels. Als solches haben sich am besten die Bolusarten bewährt, an erster Stelle das Kaolin, weil sie die sehr günstige Nebeneigenschaft besitzen, gleichzeitig das Fett der Hautoberfläche aufzusaugen, welches ein Hindernis für die Verdunstung darstellen würde. Das Kaolin ist mithin nicht nur ein gutes Vehikel für Glycerin, sondern auch bei Behandlung der fettigen Gesichts- und Nackenhaut das denkbar beste Hilfsmittel. Da hier von den Fetten der Hautoberfläche hauptsächlich Ölsäure in Betracht kommt, hat P. G. Unna genauere Versuche über die Aufsaugungsfähigkeit des Kaolins angestellt. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Kaolin sehr wohl imstande ist, neben Wasser auch Ölsäure aufzusaugen, ja daß geringe Mengen Ölsäure, wie sie auf der normalen Haut in Betracht kommen (etwa 1%), sogar die Wasseraufsaugung etwas erhöhen. In der Mischung von Kaolin und Glycerin besorgt mithin das Kaolin allein die Beseitigung des Hautfettes, das Glycerin dagegen die Beschleunigung der Wasserverdunstung.

Die wirksamste Form, in der die Glycerin-Kaolinpaste bei den genannten entzündlichen Hautaffektionen zur Anwendung gelangt, ist eine Ichthyolpaste, in welcher das Ichthyol die Abtötung der Eiterkokken besorgt:

| | |
|----------|----|
| Kaolin | 60 |
| Glycerin | 30 |
| Ichthyol | 10 |

Unguentum Glycerini cum Eucerino.

Handelte es sich bei der Glycerin-Kaolinpaste um eine kosmetische Form des Glycerins für die Beseitigung ganz bestimmter Hautaffektionen, bei welchen die Bildung einer zusammenhängenden Pastendecke auf der Haut eine wesentliche Bedingung bildete, so haben wir in dem Unguentum Glycerini cum Eucerino ein Universalmittel, welches unter vollbrachter Deckenbildung alle Vorzüge des reinen Glycerins mit der Möglichkeit sparsamster Verwendung vereinigt, die unangenehmen Reizwirkungen des reinen Glycerins dagegen nicht mehr besitzt und daher vorzüglich geeignet ist, als Hausmittel an Stelle des bisher üblichen Toiletteglycerins und des hierfür ganz ungeeigneten, Stärkemehl haltigen Ungt. Glycerini des deutschen Arzneibuchs zu treten.

Eine wie große Wichtigkeit übrigens dem Glycerin in der Salbentechnik zugesprochen wurde, geht schon aus der Tatsache hervor, daß außer Deutschland nicht weniger als 12 Kulturnationen sich mit der Darstellung eines Unguentum Glycerini für ihre Arzneibücher befaßt haben. Alle 13 Pharmakopöen verwenden gleichmäßig Mehl, Glycerin und Wasser, jedoch sämtlich in verschiedenen Verhältnissen und alle mit unbefriedigendem Resultat.

Die Schwierigkeit liegt nicht allein an dem quantitativen Verhältnis zwischen Glycerin und Stärke, welches schwer zu treffen ist, sondern überhaupt an der Vereinigung beider Mittel, da jede derart erzielte Komposition niemals zu einer apothekengerechten Salbe führen kann.

Durch die Einführung des Eucerins in die Salbentechnik wurde diese Schwierigkeit spielend gelöst. Dieser Salbenkörper besitzt vor allen übrigen den Vorzug, sich mit Glycerin in beinahe unbeschränktem Maße — bis zu 80% — zu mischen, ohne daß seine Konsistenz die einer weichen Salbe überschreitet. Als weitere Vorzüge kommen hinzu: Unbegrenzte Haltbarkeit, Farb- und Geruchlosigkeit, große Wasseraufnahmefähigkeit und Verträglichkeit mit Medikamenten (z. B. Jod). Eine Vorschrift für dieses Unguentum Glycerini, welche allen Zwecken gerecht werden dürfte, ist folgende:

| | |
|----------------------|----|
| Eucerinum anhydricum | 50 |
| Glycerin | 50 |

Diese Komposition ist überall dort zu empfehlen, wo bisher Glycerin in reiner Form oder mit Wasser verdünnt oder nach Art der französischen Glycérolés verarbeitet benutzt wurde.

Literatur.

- P. G. Unna u. P. Unna jun., Unguentum Glycerini. Med. Klin. 1911 Nr. 3.
P. G. Unna, Die Kaolin-Glycerinpaste in der Dermatologie. Ebenda 1913.

Erweichende Glycerinsalben zur Narbenbeseitigung.

Eine wesentliche Hilfe gewährt auch das Glycerin und die Glycerinsalbe bei der neuen Behandlung der Akne und der Narben mit der erweichenden Pepsinsalbe. Besonders die Entfernung der entstehenden Narben, Keloide, sowie der sog. Feuermäler bildete seit vielen Jahren ein Problem, mit dem sich die Kosmetik

aller Nationen eingehend befaßte. Aber erst nachdem P. G. Unna und L. Golodetz in die Chemie der Hornzelle¹⁾ so viel Licht gebracht hatten, daß das alte Dogma der vollständigen Unempfindlichkeit der Hornzelle gegen Verdauungsmittel wie Pepsin-Salzsäure über Bord geworfen werden konnte, ist es gelungen, Mittel in die Kosmetik einzuführen, welche die einwandfreie Lösung des genannten Problems ermöglichen.

Wir wissen jetzt, daß die Hornzelle im wesentlichen aus drei Gruppen von Horneiweißen besteht, dem Keratin A, welches die Gerüstsubstanz der Hornzelle bildet und in Säuren und Alkalien unlöslich ist, ferner dem Inhalt der Hornzellen, dem in konzentrierten Säuren und Ammoniak löslichen Keratin B und den wasserlöslichen Horalbumosen. Gestützt auf diese Entdeckung, gelang es P. G. Unna und L. Merian²⁾, aus den unversehrten Membranen der Hornzellen den Inhalt durch einfache Osmose herauszulösen. Diese Erfahrung legte die Möglichkeit nahe, auch tiefer liegende Gewebsteile, z. B. Narben und Keloide auf osmotischem Wege aufzulösen. Hierzu wurde bei Behandlung der Initialsklerose die eiweißverdauende Wirkung der Pepsin-Salzsäure gewählt. Die Behandlung bestand in nächtlichem Anlegen von Prießnitzumschlägen, in denen das Wasser durch eine Lösung von 1 Teil Pepsin, 1 Teil verdünnter HCl, 10% Glyzerin und 200—1000 Teile H₂O ersetzt war.

Die neuen Erfahrungen über die starke Beeinflussung der Hornschicht durch Pepsin-HCl haben auch zu einer völligen Umwandlung der Aknebehandlung geführt, die sich außer der mechanischen Behandlung bisher bekanntlich in der Hauptsache auf die Anwendung von Schwefel und Seifen stützte. Die Pepsin-Dunstbehandlung wirkt gerade auf diejenige Erscheinung, welche bei der Aknebehandlung die hartnäckigste ist, d. h. unausgesetzte Neubildung der Mitesser und beseitigt sie auf eine einfache, rationelle Weise. Diese Mitesserbildung ist eine Teilerscheinung der bei der Aknebehandlung bestehenden allgemeinen Hyperkeratose (übermäßige Verhornung) der Oberhaut des Gesichts und des Rückens. Indem der nächtliche Pepsin-Dunstumschlag den Inhalt der Hornzellen verdaut, erweicht er die Horndecke der Mitesser, die sich schon nach einigen Tagen sehr leicht ausdrücken und abschaben lassen.

Hand in Hand damit geht eine stärkere Durchblutung der Gesichtshaut und ein Zarterwerden der Oberhaut. Die Patienten empfinden die Behandlung äußerst angenehm, wie sich auch das Aussehen der Haut von Tag zu Tag bessert. Handelt es sich nicht nur um eine Akne punctata (Mitesser), sondern um eine Akne pustulosa (Eiterpusteln), so fügt man die spezifischen Mittel hinzu, indem man entweder vor Anwendung des Dunstumschlages eine Schwefelsalbe einreibt:

| | |
|-------------------------------------|-------|
| Rp.: Acid. hydrochlor. dil. | 0,4 |
| Pepsin | 2,0 |
| Sulfur. | 10,0 |
| Ungt. Glycerini c. Eucerin. anhydr. | ad 20 |
| M. f. Ungt. D. S. Aknesalbe, | |

die eingeriebenen Stellen mit einem wassergetränkten Stück Zeug und dieses mit wasserdichtem Stoff bedeckt, oder indem man dem Pepsindunstumschlag 1% Resorcin zusetzt.

Auch kann man die Salbe dadurch ersetzen, daß man vor dem Pepsindunstumschlag die Haut mit Schwefelmilch oder kolloidalem Schwefel kräftig einreibt.

¹⁾ Siehe auch Kapitel: „Chemie der Haut“.

²⁾ Unna u. Merian, Die osmotische Auslaugung des Inhaltes intakter Hornzellen. Arch. f. Derm. u. Syph. 1911 Bd. 111.

Durch den Pepsindunstumschlag wird der größte Teil der mechanischen Behandlung überflüssig gemacht und die Behandlungsdauer wesentlich abgekürzt.

Narben- und Keloidbehandlung mittels der Pepsin-Glyzerin-Mischungen.

Die Keloide (Bindegewebsgeschwülste der Lederhaut) entstehen entweder spontan nach kleinen Verletzungen, besonders auf dem Brustbein oder im Anschluß an Operationen in den Nähten oder sie bilden eine geschwulstartige Umwandlung aller Arten von Narben, besonders der Verbrennungsnarben.

Da Pepsin-HCl das beste Mittel ist, um das kollagene Gewebe aufzulösen, so ist der Pepsin-Dunstumschlag bei sämtlichen Keloiden und Narbenkeloiden angezeigt. Auch die kosmetisch so sehr entstellenden tiefen Narben nach abgeheilten, tiefer Akne, Lupus oder Syphiliden werden in sehr wirksamer Weise durch Pepsindunstumschlag verbessert.

Das hauptsächlichste Hilfsmittel bildet hier das Suprarenin.

Auch dieses Mittel, das seit 14 Jahren in allen Spezialfächern der Medizin außer in der Dermatologie angewandt wird, konnte erst vor kurzem Eingang in die Kosmetik finden, nachdem ihm der Weg, d. h. die Möglichkeit in die tiefer liegenden Gewebe einzudringen, durch die verdauende Wirkung des Pepsins gebahnt war.

Das Pepsin bewährt sich hier nicht nur als kollagenerweichendes und zur Resorption bringendes Mittel, sondern gleichzeitig als Überträger für Medikamente, welche für sich allein gar nicht resorbiert werden, im vorliegenden Falle also für das Suprarenin. Das Suprarenin ist andererseits als anämisierendes Mittel deshalb angezeigt, weil die meisten Keloide, besonders die aus Verbrennungsnarben entstandenen, hyperämisch sind und wegen ihrer Röte entstellend aussehen.

Für die Suprarenin-Pepsinsalbe kommt folgende Formel in Betracht:

| | |
|--------------------------------|-------|
| Rp.: Sol. Suprarenini 1 : 1000 | 5 g |
| HCl dilut. | 0,4 |
| Pepsin | 2 g |
| Acid. carbolic. | 0,2 |
| Ungt. Glycerin. c. Eucerin | ad 20 |

Sind die Keloide sehr ausgedehnt, z. B. im Gesicht oder an den Extremitäten, so empfiehlt sich an Stelle der täglich zu erneuernden, kostspieligen Verbände eine feste Bedeckung für den betreffenden Körperteil zu wählen, die durch Fütterung mit einem impermeablen Stoff wasserdicht gemacht ist. Diese Bedeckung muß leicht anlegbar und abnehmbar sein.

Die Suprarenin-Pepsinsalbe wird zunächst tüchtig in die Haut einmassiert und dann vor Anlegung der wasserdichten Bedeckung ein mit Wasser getränkter Stoff aufgelegt.

Die Heilwirkung dieses Verbandes auf die Härte und Röte der Narbengeschwülste ist auffallend und die Behandlung muß so lange fortgesetzt werden, bis die letzten Reste der Geschwulst beseitigt sind.

Dieselbe hervorragende Wirkung haben die Suprarenin-Pepsinsalben-Dunstumschläge auch für die sonst so schwer angreifbaren Feuermäler.

Selbst die Kohlensäureschneebehandlung, die bei den pigmentierten und haarigen Muttermälern unleugbar große Erfolge hat, ist für die Feuermäler nicht empfehlenswert, da die Erfolge zu der sehr schmerzhaften und eingreifenden Behandlung in gar keinem Verhältnis stehen.

Ein sehr einfaches Mittel, die Aufpinselung von Ichthyolkollodium auf Feuermäler, wirkt um so sicherer, je eher nach der Geburt es angewandt wird. Dieses ist daher nur für Säuglinge und kleine Kinder zu empfehlen, denn die Hauptbedin-

gung für die Wirkung liegt hier im Wachstum der Haut. Wird die Haut während des Wachstums dauernd komprimiert, so daß die Gefäße in Wachstum mit der Haut nicht Schritt halten können, wie es bei der Ichthyolkollodiumbehandlung der Fall ist, so heilen die Feuermäler aus Mangel an Durchblutung von selbst.

Bei allen Individuen aber, bei denen das Hautwachstum vollendet ist, führt nur die Pepsin-Suprareninbehandlung zu befriedigenden Ergebnissen. Für die Behandlung dient dieselbe Formel wie für die hyperämischen Keloide. Auch hier empfiehlt es sich, an Stelle der täglich zu erneuernden Verbände eine feste Bedeckung oder Maske zu konstruieren, die bestimmt ist, den feuchten Verband aufzunehmen, der nach der Salbeneinreibung aufzulegen ist.

Hier kommt es besonders darauf an, daß die Bedeckung sich nicht nur der Haut genau anschmiegt, sondern der Haut auch recht fest aufliegt. Man macht bei Anwendung dieser Methode sehr bald die Wahrnehmung, daß das Feuermal an denjenigen Stellen am raschesten verblaßt und ausheilt, wo die Knochen dicht unter der Haut liegen (Stirn und Backenknochen) und der Druck am größten ist. Die feste Bedeckung muß daher überall gut ausgepolstert sein.

Literatur.

- P. G. Unna, Ichthyolkollodium gegen Gefäßmäler der Säuglinge. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1900 Bd. 30 S. 208.
 —, Über die Zusammensetzung und Bedeutung der Hornsubstanzen. Med. Klin. 1908 Nr. 33.
 —, Über Verhornung. Ebenda 1909 Nr. 46.
 P. G. Unna u. Merian, Die osmotische Auslaugung des Inhaltes intakter Hornzellen. Arch. f. Derm. u. Syph. 1911 Bd. 111, 1 u. 2.
 Ph. Amend, Die Behandlung hartnäckiger Initialsklerosen mit Pepsin + HCl-Umschlägen. Derm. Woch. 1916 S. 307.
 —, Über Dunstumschläge mit Verdauungsflüssigkeit. Ebenda Bd. 62 S. 403.
 —, Pepsin bei Behandlung von Narben und Elephantiasis. Ebenda 1917 Bd. 64 S. 316.
 —, Suprarenin in der Dermatologie. Ebenda 1916 Bd. 62.
 P. G. Unna u. Golodetz, Die Hornalbumosen und ihre Bedeutung für die Dermatologie. Derm. Woch. 1917 Bd. 64 S. 449.

5. Wassersalben und -pasten.

Die Arzneiform der Kühlsalben sieht auf ein ehrwürdiges Alter zurück, denn alle unsere heutigen Kühlsalben haben sich aus dem Ceratum Galeni entwickelt, welches die alten Römer aus Wachs, Mandelöl und Rosenwasser herstellten. So blieb es bis zum Mittelalter. In der Neuzeit kam von Frankreich her eine zweite Vorschrift für eine Kühlsalbe, das Ceratum Saturni oder Goulardi, welche aus Wachs, Öl und Bleiessig konstruiert war.

Die Vorschriften, welche sich hauptsächlich unter den praktischen Ärzten ungemein verbreiteten und von allen Pharmakopöen der Welt in den verschiedensten Mischungsverhältnissen wiedergegeben wurden, erhielten Anfang der achtziger Jahre durch eine Arbeit von P. G. Unna eine neue Deutung und damit eine einfachere Gestalt. Unna zeigte, daß in diesen Ceraten nicht das Wachs der wesentliche Bestandteil sei, sondern das Wasser, welches bei seiner Verdunstung die Haut abkühlt, und schuf damit den Begriff der „Kühlsalbe“ (Unguentum refrigerans).

Kühlsalben sind viel gebräuchlicher als man nach den Angaben der dermatologischen Lehrbücher erwarten sollte. Es gibt Dermatologen, besonders in England und Amerika, die ihre Salbenformeln fast nur aus Unguentum refrigerans oder, was dasselbe ist, aus Unguentum leniens herstellen. In der Tat ist die abkühlende Wirkung des eingeschlossenen Wassers das beste Korrigens für diejenige reizende

Einwirkung, welche Fette häufig auf empfindliche Haut, besonders des Gesichts ausüben.

Als statt der einfachen Salben die Pasten sich in der Dermatologie einbürgerten, lag aus diesem Grunde nichts näher, als auch die Pasten mit einem Wasserzusatz zu versehen. Die einfachste Form der Verschreibung war der Zusatz von Puder zu dem sehr viel gebrauchten Ungt. leniens des Arzneibuchs (englisch: Cold cream). Anstatt den Begriff „Cold cream“ der Engländer mit „kalter Rahm“ zu übersetzen, wie es richtig gewesen wäre, wird dieser im deutschen Volksmunde irrtümlich mit „Goldcreme“ übersetzt; der Begriff „Kühlsalbe“ hat auch diesen irrtümlichen Ausdruck überflüssig gemacht.

Das Unguentum leniens nimmt eine ziemlich große Menge Puder auf und trocknet auf der Haut bald ein unter sehr angenehmer Kühlwirkung.

Zwei Grundformeln stehen hier zur Verfügung, je nachdem man als Puder Mehl oder Magnesiumkarbonat benutzt:

| | | | |
|----------------|----|-----------------------|-----|
| I. Amyli | 5 | II. Magnes. carbonic. | 2,5 |
| Ungt. lenient. | 10 | Ungt. lenient. | 10 |

Magnesiumkarbonat hat vor anderen mineralischen Pudern den Vorzug äußerster Feinkörnigkeit und Weichheit und nimmt im Gegensatz zum Mehl so viel Wasser auf, daß es auch ganz allein die vermittelnde Basis für Kühlpasten abgeben kann, ohne daß ein wasserhaltiges Fett dazu nötig ist. Man kann mittels Magnesiumkarbonat sogar das wasserfeindliche Vaseline zur Grundlage einer Kühlpaste machen und zwar bedürfen je 2 Teile Vaseline und Wasser nur eines Teiles Magnesiumkarbonat.

Diese einfachsten Kühlpasten werden so hergestellt, daß zuerst der Puder mit dem Wasser zu einem feuchten Brei verrieben und sodann Vaseline hinzugefügt wird. Würde man umgekehrt verfahren, so würde die Mischung nur unvollkommen ausfallen und man würde mit bloßem Auge kleine Fetttropfchen sehen.

Wenn es auf diese Weise sogar mühelos gelingt, Vaseline und Wasser dauernd zu mischen, so ist es klar, daß damit die Möglichkeit einer großen Reihe guter Kühlpasten gegeben ist, die natürlich alle mehr Wasser enthalten als die aus fertigen Kühlsalben hergestellten Kühlpasten. Man kann z. B. das Wasser durch Blei- oder Kalkwasser, das Vaseline durch Glycerinfett ersetzen, wird aber immer gut tun, Magnesiumkarbonat als vermittelnde Basis beizubehalten, also z. B.:

| | | | | |
|-------------------|-----|------|-------------------|-----|
| Magnes. carbonic. | 2,5 | oder | Magnes. carbonic. | 2,5 |
| Aquae | 5,0 | | Liq. Alum. acet. | 5,0 |
| Vaselin. | 5,0 | | Eucerin. | 5,0 |

Pasta Zinci mollis.

In verstärkter Form wird die kühlende Wirkung, wie sie die bisher genannten Kühlpasten besitzen, durch die sog. Pasta Zinci mollis ausgeübt:

| | |
|-----------------|----|
| Ol. Lini | 20 |
| Aq. Calcis | 20 |
| Zinc. oxyd. | 30 |
| Calc. carbonic. | 30 |

Die abkühlende Wirkung dieser Vorschrift, welche aus dem uralten Kalkwasser-Leinöl-Liniment durch Zusatz von Zinkoxyd und Kreide entstanden ist, kommt am angenehmsten auf stark entzündeten Hautflächen zur Geltung, wo das brennende Gefühl zugleich mit der Hyperämie sehr bald beseitigt wird. Dadurch ist die Pasta Zinci mollis die beliebteste Vorschrift geworden bei allen jenen peinlichen Zuständen, wo durch unzweckmäßige Maßnahmen eine leichte Entzündung der Haut plötzlich in starkem Grade verschlimmert wird. Hier wirkt sie besser

als die allgemein gebräuchlichen Umschläge mit essigsaurer Tonerde oder Blei-
wasser und rascher als Puder oder Eisbeutel.

Die Pasta Zinci mollis hemmt die Sekretion des Serums, ohne die Haut spröde zu machen, lindert die Schmerzen, beseitigt die Röte und Schwellung und die Reibung der Hautfalten — kurz, der gequälte Patient erhält augenblicklich Ruhe und kann beliebig oft und lange mit dieser Behandlung fortfahren. Die besonders stark kühlende Wirkung dieser Form von Kühlpaste beruht neben der Wasserverdunstung auf der Mitwirkung dreier basischer Substanzen, Zinkoxyd, Kreide und Kalkwasser, welche in der hyperämischen Haut sämtlich Blutleere herbeizuführen bestrebt sind.

Zusammenfassend sei nochmals hervorgehoben, daß die kühlende Wirkung sowohl der Kühlsalben wie der Kühlpasten immer zur Voraussetzung hat, daß das zur Verdunstung kommende Wasser in ein leicht bewegliches, fettiges Vehikel eingeschlossen ist, um die Verdunstung so wenig wie möglich zu behindern.

Würde man z. B. aus dem nahe liegenden Gedanken heraus, die große Wasseraufnahmefähigkeit des Wollfetts zu benutzen, eine Kühlpaste nur auf der Basis des Wollfetts konstruieren wollen, so würde man nur Produkte erzielen, welche freilich sehr viel Wasser enthalten, aber nur wenig Wasser abgeben und daher eine nur sehr geringe Kühlwirkung ausüben. Das Wollfett (*Adeps lanae*) hält nämlich wegen seiner pechartigen Zähigkeit das einverleibte Wasser zu fest. Die für Kühlsalben und -Pasten geeigneten, fettigen Grundlagen sind mithin die folgenden:

Unguentum leniens,
Vaselin,
Eucerin,
Unguentum Paraffini.

Literatur.

P. G. Unna, Fettsalben und Kühlsalben. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1884 Nr. 6.
—, Kühlpasten. Ebenda 1900 Bd. 30 S. 1.

6. Luftpasten.

Der Bärlappsamen (*Lykopolodium*), ein Naturprodukt, hat der Kosmetik eine wertvolle Anregung gegeben, indem er uns mit den von selbst rollenden Pudern, den sog. „Gleitpudern“, beschenkte.

Die eingehende Arbeit von G. Pinkus und P. G. Unna bewies, daß diese eigentümliche Eigenschaft, bei einem Anstoß von selbst weiterzurollen, darauf beruht, daß die *Lykopolodium*körnchen sich niemals vollständig berühren. Sie besitzen nämlich ein Oberflächenrelief, welches durch das Vorhandensein zahlreicher kleiner Erhöhungen das Anhaften verhindert. Ein zweites begünstigendes Moment ist der bedeutende Fettgehalt der Körnchen. Die dadurch zwischen den Körnern entstehenden Lufträume können auch durch Wasser und Fett ausgefüllt werden und wir erhalten dann Pasten nach dem Muster der besprochenen Kühlpasten, welche rascher als die gewöhnlichen Kühlpasten der vollständigen Verdunstung unterliegen, weil das Wasser hier nicht in die Körnchen eingesogen, sondern zwischen ihnen in den Poren gelagert war. Dadurch wirken solche Pasten zunächst kühlend auf die Haut, hinterlassen dann aber einen viel dünneren, rascher eintrocknenden und kaum sichtbaren Puderrückstand. Man kann diese Pasten natürlich immer aus dem *Lykopolodium* mit der genügenden Menge von Wasser und Fett, also z. B. einer gewöhnlichen Kühlsalbe herstellen. Die einfachste Verschreibung einer Luftpaste würde also ungefähr folgendermaßen lauten:

| | |
|------------------------------|----|
| Unguentum refrigerans | 20 |
| (Siehe Kapitel Wassersalben) | |
| Lykopodium | 5 |

Da aber Lykopodium nur in beschränktem Maße vorhanden ist, so können wir es nach dem Vorgange von Pinkus und Unna durch einen sog. Gleitpuder (Pulvis fluens) ersetzen.

Die Lykopodiumkörner werden am besten durch Kartoffelmehl nachgeahmt, welches mit Carnaubawachs getränkt und dadurch mit einer fettigen Oberfläche versehen wird. Die kleinen Erhöhungen, welche bei den Stärkekörnern der Kartoffel fehlen, werden durch einen geringen Zusatz von Magnesiumkarbonat ersetzt. Im mikroskopischen Bilde lagern sich dann diese kleinen Körnchen von Magnesiumkarbonat ringsum an die größeren Kartoffelstärkekörner und geben diesen ein künstliches Relief, welches den Luftgehalt des Puders und damit die Porosität der daraus bereiteten Luftpasten erzeugt. Die von der Firma Kripke & Co., Formpuderwerke Berlin, in den Handel gebrachten Mattane beruhen auf diesem Prinzip, dessen Anwendungsgebiet einer noch viel größeren Ausdehnung in der Kosmetik fähig ist.

Diese Luftpasten bilden einen hervorragenden Typus der bereits besprochenen Kühlpasten und teilen mit diesen alle Indikationen.

Sie werden hauptsächlich im Gesicht und an den Händen verwendet, weil sie von allen Pasten den geringsten Rückstand hinterlassen.

Literatur.

G. Pinkus u. P. G. Unna, Über Gleitpuder in der Dermatologie. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1908 Bd. 47.

III. Kosmetische Verbände und Pflaster.

1. Medikamentöse Leime (Zinkleime).

Unter kosmetischen Verbänden sind nicht allein solche Verbände zu verstehen, welche Mullbinden, Gaze oder ähnliche Stoffe als Grundlage haben, sondern ganz allgemein diejenigen Mittel, welche dazu bestimmt sind, physikalische oder mechanische Wirkungen auf die erkrankte Haut auszuüben oder Arzneistoffe darauf zu fixieren. Die hervorragendste Stelle nimmt unter ihnen die Zink-Glyzeringelatine oder kurz gesagt der Zinkleim ein.

Schon 1883 empfahl Pick eine konzentrierte Gelatinelösung, welcher als Medikamente Chrysarobin und Salizylsäure und in zweiter Linie auch Karbolsäure und Pyrogallol einverleibt werden. Um die Erstarrung der Gelatine, die durch manche stark wirkende Arzneimittel aufgehoben wird, zu ermöglichen, wählte Pick eine besonders stark konzentrierte Lösung (40—50%). Hierdurch kamen zwar die gerinnungshemmenden Eigenschaften einiger Medikamente weniger zur Geltung, ohne daß jedoch die gerbenden Eigenschaften anderer dadurch aufgehoben wurden.

Eine Lösung dieses Problems verdanken wir Paul Beiersdorf und P. G. Unna, welche diese Mängel durch Hinzufügen von Glycerin behoben und damit diesem ausgezeichneten Kosmetikum seine heutige Verbreitung sicherten.

Man unterscheidet bei den Glycerinleimen eine harte und eine weiche Grundlage:

Weicher Zinkleim:

| | |
|----------|----|
| Zinkoxyd | 15 |
| Gelatine | 15 |
| Glycerin | 25 |
| Wasser | 45 |

Harter Zinkleim:

| | |
|----------|----|
| Zinkoxyd | 10 |
| Gelatine | 30 |
| Glycerin | 30 |
| Wasser | 30 |

Mit den beiden Grundlagen mischbar sind folgende pulverförmige Substanzen: Chrysarobin, Quecksilberpräzipitat, Bleijodid, Jodoform, Bleiweiß und Schwefel.

Für den harten Zinkleim kommen diejenigen Medikamente in Frage, welche einen gerinnungshemmenden Einfluß auf die Gelatine ausüben, wie Resorcin, Kreosot, Salizylsäure, Naphthol und Karbolsäure, ferner solche Medikamente, welche eine einfach verdünnende Wirkung auf den Zinkleim ausüben, wie Balsam, Fette, Teerarten und Ichthyol. Gänzlich auszuschließen als Zusätze sind Mittel, welche die Gelatine unlöslich machen, wie Quecksilberoxyd, Gerbsäure und Pyrogallol.

Das Anwendungsgebiet der Zinkleime ist ein überaus großes. Zunächst ist er ein Universalmittel zur Fixierung aller Arten von Medikamenten auf der Haut. Werden starkwirkende Arzneimittel verwendet, welche mit der gesunden Haut nicht in Berührung kommen dürfen, so werden die erkrankten Partien mit Zinkleim breit umrandet und so der Wirkung der Arzneimittel entzogen. Die Affektionen der Haut, für welche die Zinkleime zu empfehlen sind, lassen sich in folgenden Gruppen unterbringen:

1. Hautjucken,
2. Artifizielle Erytheme und Ekzeme,
3. Beginn aller stark juckenden Ekzeme,
4. Abschuppung nach akuten Exanthemen.
5. Nachbehandlung bei allen starken therapeutischen Eingriffen (Schälkur usw.),
6. Geschwüre und Wunden.

Als Beispiel für die eigentliche Wirkung der Zinkleime möge hier die Behandlung der hartnäckigen Unterschenkelgeschwüre (Ulcus cruris), der sog. „offenen Beine“ dienen, welcher der Zinkleim hauptsächlich seine allgemeine Verbreitung verdankt. Der Grund für die Hartnäckigkeit dieses Leidens liegt in einer durch Senkungshyperämie erzeugten Zirkulationsstörung in dem erkrankten Beine, durch welche die Wundgranulation so stark behindert wird, daß sich die Heilung zuweilen jahrelang hinzögert. In solchen Fällen ist der Zinkleimverband von geradezu überraschendem Erfolge. Seine Wirkung besteht in der mechanischen Beseitigung der Senkungshyperämie, durch welche dem eigentlichen Medikament (Dermatol, Airol, Jodoform usw.) die Heilung des Beingeschwüres erst ermöglicht wird.

Das gereinigte Bein wird rund um die Wunde herum mit Zinkleim gut bepinselt und an den druckempfindlichen Stellen 2—3 cm breite Wattestreifen aufgelegt. Für den eigentlichen Verband sind zwei gestärkte Gazebinden von 10 cm Breite und 10 m Länge, sog. doppelköpfige Binden erforderlich, welche von beiden Enden nach der Mitte zu aufgerollt sind. Die Binden werden mit Wasser angefeuchtet und nacheinander kreuzweise unter festem Anziehen bei jeder einzelnen Umwicklung am Unterschenkel angebracht. Ein so ausgeführter Zinkleimverband kann bei nicht zu stark sezernierenden Wunden wochenlang liegen bleiben, ohne daß der Patient eine Belästigung oder gar Berufsstörung dabei erleidet. Die Senkungshyperämie, die eigentliche Ursache der Heilverzögerung, verschwindet bald unter dem dauernden elastischen Druck des Zinkleimverbandes, die Wunde beginnt zunächst stärker zu sezernieren, die Ränder werden weich, frische Granulationen entstehen und die Wunde schließt sich.

Im Hinblick auf vereinzelte, sog. „Verbesserungen“ des eben beschriebenen Zinkleimverbandes sei noch einmal zusammenfassend auf das Wesentliche dieser Methode hingewiesen:

1. Die scharf umgrenzte Wundfläche bleibt für die medikamentöse Behandlung frei, darf also unter keinen Umständen mit dem Zinkleim bestrichen werden.

2. Die gesamte übrige gesunde Beinfläche muß so mit Zinkleim bedeckt werden, daß derselbe in direkter Berührung mit der Haut eine zusammenhängende, elastische Decke bildet, durch welche ein allseitiger gleichmäßiger Druck auf die gesamte Hautoberfläche ausgeübt wird.
 3. Der Gazestärkeverband muß gänzlich unabhängig von der Leimpinselung erfolgen, um die Erzeugung des notwendigen Druckes nicht zu behindern.
- Werden diese Kautelen streng befolgt, so erscheint ein Mißerfolg in der Beinschwülsbehandlung ausgeschlossen.

In gänzlicher Verkennung dieser therapeutischen Ziele werden neuerdings fabrikmäßig hergestellte Zinkleimbinden in den Handel gebracht, welche dem Arzt gerade das Wesentlichste an dieser Methode, das Selbstanlegen des Zinkleimverbandes abnehmen wollen. Diese sog. „Zinkleimbinden“ werden mit Zinkleim imprägniert, fix und fertig für den Gebrauch hergestellt. Dadurch fällt die zusammenhängende elastische Druckdecke des Zinkleims fort, die durch kreuzweises Anziehen der Gazebinden zu erzeugende Druckwirkung wird ebenfalls illusorisch und die an sich ausgezeichnete Methode des Zinkleimverbandes wird diskreditiert. Es kann daher vor diesen gut gemeinten Präparaten nur gewarnt werden.

Literatur.

- Fil. Jos. Pick, Die therapeutische Verwendung arzneihaltiger Gelatine bei Hautkrankheiten. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1883 Bd. 2 Nr. 2.
- P. G. Unna u. Beiersdorf, Leimglycerin als Constituens in der Dermatotherapie. Gelatinae glycerinatae medicatae. Monatshefte f. Prakt. Derm. 1883 Bd. II Nr. 2.
- , Die Stauungsdermatosen des Unterschenkels und ihre Behandlung. Dtsch. Med.-Ztg. 1885 Nr. 39.
- Hecker, Der Wert des Zinkleimverbandes in der Chirurgie, insbesondere bei der Behandlung von Ulcera cruris, Varizen und Gelenkaffektionen. Med. Klin. 1908 Nr. 42 u. 43.

2. Caseinfirnisse.

Über die Verwendung des Caseins in der Kosmetik ist das Wesentliche bereits im Kapitel: „Teer-Caseinpasten“ gesagt worden. Die Caseinfirnisse stellen eine wasserlösliche, neutrale Emulsion von Vaseline mit einer Lösung von Natriumcaseinat in Glycerin und Wasser dar. Sie lassen sich mit allen Arzneimitteln, vorzugsweise mit Teer, aber nicht mit Säuren und sauren Salzen (wegen der Caseingerinnung) vermischen und können mit Medikamenten oder auch für sich allein überall dort angewendet werden, wo es sich darum handelt, die Haut mit einer wasserlöslichen, nicht fettenden Decke zu überziehen. Im Gegensatz zum Zinkleimverband ist der vom Caseinfirnis ausgeübte Druck bedeutend schwächer, dagegen seine Verarbeitung einfacher.

Literatur.

- P. G. Unna, Zur Kenntnis der Hautfirnisse. Therapeut. Monatsh. Nov. 1891 u. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1891 Bd. 13.
- , Über einen neuen farblosen Schutz gegen unerwünschte Wirkungen des Sonnenlichts auf die Haut. Med. Klin. 1911, Nr. 12.
- , Unguentum Caseini. Dtsch. Med.-Ztg. 4. 3. 95 Nr. 19.
- Goliner, Über Ungt. Caseini. Medico 13. 5. 96 Nr. 20.
- Tropilowitz, Zur Konservierung des Ungt. Caseini. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1896, Bd. XXII Nr. 7.
- Neißer, Jucken und juckende Hautkrankheiten. D. med. Ztg. 26. 9. 1901, Nr. 77.

3. Gelanth-Firnisse (Gelatine-Traganth-Firnisse).

Der Gelanthfirnis ist ebenso wie der Caseinfirnis wasserlöslich und wird wie dieser angewandt bei leichten, oberflächlichen Erythemen und Ekzemen bei solchen

Patienten, die Fettsalben verabscheuen, und bei Häuten, die Fette schlecht vertragen. Als Suspensionsmittel für Medikamente tritt beim Gelanthfirnis an Stelle des Caseins die Gelatine. Ein großer Nachteil der früheren, wasserlöslichen Firnisse, insbesondere der Traganthfirnisse, bestand darin, daß unlösliche Medikamente, wie Zinkoxyd, Schwefel usw. in ihnen nicht suspendiert blieben, sondern als erhärtender Niederschlag sich zu Boden setzten. Nun ist die Gelatine an sich ein Körper von ausgezeichneter Tragfähigkeit, hat aber die in diesem Falle unerwünschte Eigenschaft, in der Kälte zu erstarren und dann auf der Haut nicht mehr verstreichbar zu sein. Diese Schwierigkeit ist beim Gelanthfirnis in der Weise behoben, daß eine geringprozentige Gelatinelösung durch vorsichtiges Überhitzen ihrer Gelatinierungsfähigkeit zum größten Teil beraubt und in dieser Form dem gequollenen Traganth beigemischt wird.

Auf diese Weise erzielt man einen nicht klebrigen, rasch eintrocknenden Firnis, in welchem die unlöslichen Arzneimitteln aufs feinste verteilt sind und dauernd suspendiert bleiben.

Ein weiterer Vorteil erwächst aus der Mischung dieser beiden Substanzen dadurch, daß durch die Einhüllung der einzelnen Gelatineteilchen durch den Traganth die Unverträglichkeit der Gelatine mit den verschiedensten Arzneimitteln aufgehoben wird. Man kann z. B. dem Gelanthfirnis Ichthyol bis zu 50%, Salizylsäure, Resorcin und Pyrogallol bis zu 40%, Karbolsäure bis 5% und Sublimat bis 1% beimischen, ohne seine Haltbarkeit ungünstig zu beeinflussen. Sogar Körper, die in Lösung miteinander in chemische Wechselwirkung treten würden, wie Ichthyol mit Salzen und Salizylsäure mit Zinkoxyd, verhalten sich, in Gelanthfirnis suspendiert, nahezu indifferent gegeneinander. Wir haben also im Gelanthfirnis ein Vehikel vor uns, das mit den Caseinfirnissen die Trockenheit und Sauberkeit der Handhabung gemeinsam hat, vor diesen aber den Vorzug absoluter Indifferenz besitzt. Demgegenüber hat der Caseinfirnis besonders bei pruriginösen Ekzemen eine eigene die Epithelverdickungen günstig beeinflussende Wirkung und bildet für die verschiedenen Teersorten die geeignetere Grundlage.

Literatur.

P. G. Unna, Über Gelanthum. Dtsch. Med.-Ztg. 1896 Nr. 73.

4. Salbenmulle.

Die Salbenmulle befolgen dasselbe Prinzip, das in der Hebraschen Schule durch die sog. Salbenlappen erstrebt wurde, die aus Zeugstücken mit dick aufgetragenen Salbenmassen bestanden. Am Rumpf wie an den Extremitäten ließen sich diese Salbenlappen mit Binden so befestigen, daß ein inniger Kontakt zwischen Salbenlappen und Haut zustande kam und es wurde allgemein die Erfahrung gemacht, daß unter dieser Behandlung hartnäckige Hautkrankheiten, z. B. chronische Ekzeme rascher heilten als unter einfacher Salbenauftragung.

Der große Vorzug der Salbenmulle gegenüber den alten Salbenlappen bestand in der Art des Zeugstoffes.

Die Salbenmulle bestehen aus einem engmaschigen Mullgerüst, welches mit Salbe vollständig durchtränkt ist. Dieses Salbengerüst wird, mit den Fingern, zentrifugal streichend, sanft auf der Haut so verteilt, daß es wie eine einfache Salbenlage mit derselben verklebt und natürlich auch imstande ist, den Faltungen und Biegungen der Haut besser zu folgen als die aus dickem Stoff bestehenden Salbenlappen. Aus demselben Grunde sind die Salbenmulle und nur diese allein geeignet, derartig kompliziert gefaltete Hautflächen wie am Ohr und an der Nase

vorkommen, in inniger und bleibender Berührung zu bedecken. Ebenso schließt sich nur der Salbenmull den Fingern, Zehen und Genitalien aufs Engste an. Für alle genannten Körperteile ist die Form des Salbenmulls die beste Anwendungsform der Salbe überhaupt und durch keine andere zu ersetzen.

Sehr praktisch ist die Anwendung der Salbenmulle an den zylinderförmigen Abschnitten der Extremitäten, besonders der Unterarme und Unterschenkel, weil hier wenige Bindentouren genügen, um einen sehr festen, dauernden Kontakt einer dicken Salbenlage mit der Haut zu bewerkstelligen.

Weniger geeignet für die Salbenmulltherapie sind die breiten Flächen des Rumpfes, da hier die Hilfe der befestigenden Mullbinde unpraktisch sein würde. Hier räumen die Salbenmulle den klebenden Guttaperchapflastermullen (Guttaplasten) das Feld.

Auf behaarten Gegenden, z. B. Kopf und Bart, erfordert die Anlegung der Salbenmulle die vorhergehende Beseitigung der Haare durch Rasieren oder, wenn Krusten vorhanden sind, durch Kurzschneiden.

Eine vorzügliche Anwendung der besonderen Eigenschaften des Salbenmulls wird an den Schleimhauteingängen der Nase in Gestalt der Salbenröhrchen gemacht. Zu diesem Zweck dreht man aus gewöhnlichem Schreibpapier eine 4—5 cm lange und 2—3 mm weite Röhre, rollt um dieselbe ein Stück Salbenmull, welches die Papierenden etwas überragt. Indem man die Nasenspitze mit der linken Hand etwas in die Höhe zieht, wird mit der rechten das Salbenröhrchen in drehender Bewegung horizontal in ein Nasenloch eingeführt, so daß es den unteren Nasengang ungefähr 2 cm tief ausfüllt. Das aus dem Nasengang hervorstehende Ende wird durch zwei Scherenschnitte in drei Lappen getrennt, welche man nach außen auf den Rücken und die Flügel der Nase umschlägt und hier durch Ausstreichen des Salbenmulls befestigt. Nachdem jedes Nasenloch sein Salbenröhrchen erhalten hat, kann der Patient frei durch die Röhren atmen. Diese Salbenröhrchen haben sich bei allen Ekzemen der Nasen- und Lippenhaut bewährt, welche auf die Schleimhaut übergreifen, ebenso aber auch bei den mit Verstopfung der Nase einhergehenden Schleimhautkatarrhen.

Man wählt zu diesem Zwecke die Medikamente des Salbenmull so, daß sie neben der mechanischen Befreiung der Atmung einen entzündungswidrigen Einfluß ausüben, vor allem den Zinkoxyd-Ichthyol-Salbenmull.

Neben dem am meisten gebrauchten Zinkoxyd-Ichthyol-Salbenmull haben sich gegen Ekzeme des Gesichts und der Hände am besten bewährt der Zinkoxyd-Schwefel-, der Blei-, Karbol- und der Zinkoxyd-Quecksilber-Salbenmull.

Literatur.

- P. G. Unna, Der Salbenmullverband. Ein Beitrag zur Behandlung des Ekzems. Berl. klin. Woch. 1880 Nr. 35.
 —, Der Salbenmullverband bei Hautkatarrhen der Augengegend, kompliziert mit Katarrhen des Auges. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1899 Bd. 29.
 —, Haufaffektionen des Naseneinganges. Derm. Woch. 1916 Bd. 63 S. 640.
 —, Ohrekzem. Ebenda S. 711.

5. Guttaperchapflastermulle (Guttaplaste).

Haben wir in den Salbenmullen die praktischste Form des kosmetischen Salbenverbandes kennen gelernt, so finden wir in den Guttaperchapflastermullen, kurz „Guttaplaste“ genannt, die typische Form des kosmetischen Kautschukpflasters.

Die amerikanischen Kautschukpflaster, deren bekanntester deutscher Vertreter das Leukoplast ist, zeichnen sich vor den früher gebräuchlichen Blei- und Hg-

pflastern bekanntlich dadurch aus, daß sie von selbst, ohne Erwärmen, kleben und bei sachgemäßer Aufbewahrung diese Klebkraft jahrelang bewahren. Sie sind auf durchlässige Gewebe wie Cretone, Leinen, Shirting usw. gestrichen, und dienen mehr als Heftpflaster zu Verbandszwecken als zu eigentlichen Heilzwecken.

Demgegenüber sind die Guttaplaste Pflaster, denen eine für den Hautdunst undurchlässige dünne Guttaperchaschicht als Unterlage dient, die aus Gründen der mechanischen Widerstandsfähigkeit auf feinmaschigen Mull gewalzt ist. Die Klebmasse bildet eine Kautschukmischung, der die betreffenden Medikamente einverleibt werden.

Was die Guttaplaste vor den übrigen Kautschukpflastern auszeichnet, ist zunächst die Anpassungsfähigkeit an nicht ebene Hautflächen, die etwa in der Mitte zwischen derjenigen der Salbenmulle und der anderen Kautschukpflaster steht.

Da ihr eigentlicher Zweck nicht die Klebwirkung, sondern die Heilwirkung verfolgt, so sind sie imstande, bedeutend größere Dosen von Arzneimitteln aufzunehmen. Aus diesem Grunde fehlen den Guttaplasten auch die bei den übrigen Kautschukpflastern gebräuchlichen Harze, durch welche eine unerwünschte Reizwirkung auf die Haut ausgeübt werden könnte.

Die Dosierung der Medikamente wird bei den Guttaplasten gewöhnlich in Grammen pro Flächeneinheit angegeben, wodurch die genaue Berechnung ihrer Wirkung ermöglicht wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Klebkraft der Guttaplaste nicht so lange andauert wie die der als Heftpflaster dienenden Kautschukpflaster. Dies ist besonders bei Guttaplasten der Fall, welche große Mengen pulverförmiger Substanzen enthalten. Es empfiehlt sich, solche Pflastermulle durch Überpinseln mit dem bereits besprochenen Zinkleim auf der Haut zu fixieren.

Die eigentliche Wirkung dieser Pflaster besteht nicht nur darin, daß sie die Arzneimittel in sehr konzentrierter Form auf die Haut wirken lassen, sondern ganz besonders darin, daß durch die undurchlässige Guttaperchaunterlage eine Rückstauung der Hautausscheidungen bewirkt wird, wodurch die Haut für die Medikamente aufnahmefähiger und dadurch die Tiefenwirkung entsprechend größer wird.

Da sich die Guttaperchapflastermulle zur Aufnahme von fast allen Medikamenten eignen, so würde es zu weit führen, auf jede einzelne Indikation näher einzugehen. Ich verweise daher auf die umfangreiche Literatur am Ende dieses Abschnittes.

Zum Schluß möchte ich jedoch nicht verfehlen, noch zwei Typen des Guttaplasts zu besprechen, welche ein allgemeines kosmetisches Interesse haben.

Die Salizylsäure ist durch ihre bekannten keratolytischen Eigenschaften zu einem Volksmittel gegen die sog. „Hühneraugen“ geworden. Die Wirkung der zahllosen im Handel befindlichen Hühneraugenmittel ist sehr verschieden, je nach der Konzentration der Salizylsäure und der Art der Pflasterunterlage. Je höher der Prozentgehalt an Salizylsäure, desto energischer ist naturgemäß die hornlösende Wirkung. Nun ist aber die Salizylsäure kein so harmloses Mittel, daß man ihre Konzentration beliebig steigern könnte. Solange sie nur auf die abgestorbene Hornschicht der Hühneraugen einwirkt, macht sie sich nicht unangenehm bemerkbar. Sobald sie aber — was in der unmittelbaren Umgebung der verhornten Stelle und nach einer gewissen Dauer der keratolytischen Einwirkung immer der Fall sein wird — mit jüngeren Geweben zusammentrifft, verursacht sie heftig brennende Schmerzen. Bei dem Salizylsäure-Cannabisextrakt-Guttaplast sind diese Mängel in doppelter Weise behoben.

In der undurchlässigen Guttaperchaunterlage besitzen wir ein vorzügliches Mittel, die verhornte Haut durch Anstauung der Hautausscheidungen zu erweichen

und so für die Salizylwirkung vorzubereiten, während der Hanfextrakt die Eigenschaft besitzt, die Schmerzwirkung der Salizylsäure völlig aufzuheben, ohne ihre hornlösenden Eigenschaften zu beeinträchtigen.

Der zweite Typ der kosmetischen Guttaplaste, bei dem wieder die Guttaperchaunterlage und damit die Tiefenwirkung eine Rolle spielt, ist der Quecksilber-Karbolguttaplast eines der besten Mittel gegen Furunkel und Furunkulose, welches wir augenblicklich besitzen. Die Wirkung dieses Pflastermullcs muß als eine sehr vielseitige aufgefaßt werden. Legt man das Pflaster auf einen eben beginnenden Furunkel, so erreicht man meistens damit eine abortive Heilung, die Vermehrung der Eiterkokken wird durch das verdampfende Quecksilber aufgehoben. Hier wirkt also das Pflaster direkt eiterkokkentötend, also gegen die eigentliche Krankheitsursache. Ist dagegen die Kokkenvermehrung schon so weit gediehen, daß eine heiße, rote, gespannte Geschwulst vorliegt, so bringt das Pflaster den Furunkel gewöhnlich nicht mehr zurück, sondern beschleunigt im Gegensatz sein Aufbrechen.

Man kann sich gut vorstellen, daß der Strom der Eiterkörperchen, welcher bis dahin nur gegen die Kokkenkultur des Haarbalses gerichtet war, durch Einwirkung des reduzierenden Quecksilberpflasters nach dem Ausgang des befallenen Haarbalses abgelenkt ist, wodurch es zu einem rascheren Aufbruch des Furunkels kommt. Hierbei wirkt natürlich die Guttaperchaunterlage des Pflasters wesentlich mit bei der rascheren Erweichung der Lederhaut. Die im Pflaster vorhandene Karbolsäure hat dagegen einen andauernden, verstärkenden Einfluß auf die Abschwächung und Beseitigung der Eiterkokken, wodurch der sich entleerende Eiter für die gesunde Umgebung weniger schädlich wird. Um diese energische Wirkung des Guttaperchapflastermulls sicher zu erreichen, darf man natürlich nicht in die Mitte des Pflasters ein Loch einschneiden, wie es in alten Zeiten allgemein üblich war, um dem Eiter einen Abfluß zu verschaffen.

Literatur.

- P. G. Unna, Über die therapeutische Verwendung von Salben- und Pflastermullpräparaten. Berl. klin. Woch. 1881 Nr. 27.
 —, Kurze Anweisung zum Gebrauch der Salben- und Pflastermulle. Theod. Fischer, Kassel 1881.
 —, Guttaperchapflastermulle. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1882 S. 32.
 —, Die neuesten dermatologischen Verbandmittel (Salben- und Pflastermulle). Vortrag. Kiel 1882.
 —, Die neueren Fortschritte in der Therapie der Hautkrankheiten. Ärztl. Vereinsbl. f. Deutschland 1885 Nr. 158.
 —, Quecksilberpflastermull bei Syphilis. Naturforscherversamml. Diskuss. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1885.
 —, Die medikamentöse Behandlung des Lupus. Ärztl. Vereinsblatt 1886, Nr. 166.
 —, Über die neueren Fortschritte in der Behandlung der Hautkrankheiten. Klin. Vorträge. Nr. 300. Innere Med. Nr. 102 1887.
 —, Lupus behandelt mit Pflastermullen. Ä. Ver. Hamburg 1887 (Münch. med. Woch.).
 —, Wie entfernt man gestielte und ungestielte multiple Warzen? Monatsh. f. Prakt. Derm. 1888, Antw. d. Redakt., S. 651.
 —, Wie beseitigt man Hühneraugen unter der Fußsohle? Ebenda S. 652.
 —, Behandlung des Lupus mit Pflastermullen. Vortrag, mitgeteilt von Clasen. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1889 Bd. 8.
 —, v. Sehlen, Zur Behandlung des Furunkels mit Unnas Hg-Karbol-Pflastermull. D. prakt. Arzt 1892 Nr. 1.
 Taenzer, Zur Anwendung der Unnaschen Guttaperchapflastermulle. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1894 Bd. 18.
 P. G. Unna, Über Radikalheilung des Lupus. Dtsch. Med.-Ztg. 1898 Nr. 100—103.
 —, Thiosinaminseife und Thiosinaminpflastermulle. Monatsh. f. Prakt. Derm. 1899 Bd. 29 S. 560.
 —, Einiges über die Lupustherapie der Zukunft und der Vergangenheit. Ther. d. Gegenw. 1905, Jan.
 —, Allgemeine Therapie der Hautkrankheiten. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1899.

Kapitel 9.

Die ätherischen Öle in der Kosmetik.¹⁾

Von Dr. A. Reclaire-Miltitz bei Leipzig.

Allgemeines.

Der Begriff ätherische Öle.

Gewinnung, Zusammensetzung, Physiologie, Prüfung.

Die ätherischen oder flüchtigen Öle sind alle mit Wasserdampf mehr oder weniger leicht flüchtige Körper, die durch Destillation von Kräutern, Blättern und Zweigen, Blattknospen, Blüten, Früchten, Hölzern, Wurzeln, Harzen und Balsamen mit Wasserdampf oder Wasser gewonnen werden, wobei in den meisten Fällen das Material vorher zerkleinert wird. Es gibt zwar auch ätherische Öle, die man nicht durch Destillation gewinnt, dann liegen aber nur praktische Gründe vor, denn mit Wasserdampf sind sie alle flüchtig, eine Eigenschaft, durch die sie sich von den fetten Ölen unterscheiden. Es wird z. B. das Zitronenöl gepreßt, nicht weil es nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, sondern weil das gepreßte Öl einen feineren Geruch besitzt und besser haltbar ist als das destillierte Produkt. Andere Öle, z. B. das Rosenöl, werden sowohl destilliert als auch extrahiert, auch gibt es einige Öle, die man ausschließlich durch Extraktion mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln oder nach besonderen Verfahren (Enfleurage, d. h. Absorption des Öls durch Fette oder Öle, Mazeration, d. h. Ausziehen mit heißem Fett oder Öl) aus den Pflanzenteilen abscheidet. Es sind dies die zartesten Gerüche, wie sie in den Veilchen, Tuberosen, Jasminblüten u. a. enthalten sind. Die Enfleurage und Mazeration werden fast nur in Südfrankreich betrieben zur Gewinnung von feinsten, zu Parfümen bestimmten Duftstoffen, deren Verwendung zu kosmetischen Zwecken weniger in Frage kommt. Die für unser Spezialgebiet in Betracht kommenden Öle werden zumeist durch Wasserdampfdestillation gewonnen, wie z. B. Pfefferminzöl, Eukalyptusöl, Lavendelöl (dieses z. T. auch durch Wasserdessillation); einige für die kosmetische Chemie wichtige Öle aber, wie das schon genannte Zitronenöl und das Bergamottöl werden gepreßt, wieder andere, wie z. B. Wintergrünöl, durch Wasserdessillation dargestellt. Bei dieser früher fast ausschließlich angewandten Dessillation, die man auch wohl nasse Destillation nennt, wird der zum Destillieren nötige Dampf durch das Wasser erzeugt, das sich in der Destillierblase selbst befindet, bei der Dampfdessillation wird er in einem Kessel entwickelt, der außerhalb der Destillationsblase aufgestellt ist.

Wie überall hat sich auch in der Industrie der flüchtigen Öle der Einfluß moderner Forschung vorteilhaft bemerkbar gemacht. Alte, unzumekmäßige Ge-

¹⁾ Vgl. auch das Kapitel: „Die kosmetische Chemie der pflanzlichen Drogen“.

winnungsverfahren sind durch moderne Methoden ersetzt worden, die Zusammensetzung der Öle ist erforscht, neue Prüfungsverfahren sind ausgearbeitet worden, die botanische Herkunft der meisten ätherischen Öl liefernden Pflanzen ist bekannt und die Folgen sind, daß die großen Fabriken in der Lage sind, ätherische Öle von garantierter Reinheit und gleichmäßiger Zusammensetzung zu liefern, deren Verwendung zu kosmetischen Zwecken ohne weiteres möglich ist.

Über die Zusammensetzung der ätherischen Öle hat man schon viel gearbeitet und manche sind sogar sehr gut untersucht worden. Im allgemeinen sind es sehr komplizierte Gemische, obgleich es auch einige gibt, wie z. B. das Wintergrünöl und Bittermandelöl, die fast nur aus einem einzigen Körper bestehen. Es sind die verschiedensten chemischen Körper in den ätherischen Ölen gefunden worden, es läßt sich aber nicht verkennen, daß die Natur häufig mit denselben Mitteln arbeitet, so kommen beispielsweise Pinen, Limonen, Cineol, Linalool, Borneol, Kampfer u. a. in den verschiedensten Ölen vor. Es gibt aber auch andere Körper, z. B. das Iron, die man bisher nur in einem einzigen Öl, in diesem Fall Irisöl, gefunden hat.

Welche pflanzenphysiologische Bedeutung den ätherischen Ölen für die Pflanze zukommt, ist noch nicht bekannt, obgleich es viele Theorien gibt, die aber alle keine befriedigende Erklärung geben.

Etwas besser ist die pharmakologisch-physiologische Wirkung der ätherischen Öle bekannt, man hat sogar gefunden, daß einige direkt giftig sind; in der Verdünnung aber, in der sie in kosmetischen Erzeugnissen Verwendung finden, kommt diese Eigenschaft gar nicht zur Geltung. Wichtig ist in dieser Beziehung die Tatsache, daß manche Öle, wie Zimtöl, Wintergrünöl, Nelkenöl usw. desinfizierend wirken, was z. B. bei ihrer Verwendung zu Mundwässern und Zahnpasten von Vorteil ist. Am häufigsten finden ätherische Öle als Geruchs- und Geschmacksverbesserer Verwendung, sowohl allein als auch in Gemischen als Parfüme. Viele ätherische Öle wirken sauerstoffübertragend, was für die Therapie wertvoll ist.

Für die Beurteilung der ätherischen Öle kommen die Geruchsprobe, die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften und die chemische Analyse in Frage. Durch den Geruch allein kann man häufig die Anwesenheit von fremden Bestandteilen oder die minderwertige Qualität eines Öls feststellen. Es braucht aber nicht jedes abweichend riechende Öl verfälscht zu sein, ebensowenig wie gute Geruchseigenschaften allein die Echtheit eines Öls verbürgen. Dafür sind besonders in letzter Zeit die Fälscher viel zu raffiniert vorgegangen. Auch gehören zur richtigen Beurteilung eines Öls nach dessen Geruchseigenschaften große Übung und eine gute Nase. Manchmal ist es angebracht, den Geschmack eines Öls zu prüfen. Die Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften allein genügt auch nicht immer zur Auffindung von Verfälschungen, denn viele Fälscher stellen die Öle ein, d. h. sie sorgen dafür, daß die verfälschten Produkte dieselben Eigenschaften besitzen wie die normalen. Die Untersuchung und Beurteilung eines ätherischen Öls gehört häufig zu den schwierigsten Aufgaben des Analytikers und verlangt reiche Erfahrung und große Übung.

Nach der Geruchsprobe kommt für die Beurteilung des Öls in erster Linie die Bestimmung des spezifischen Gewichtes in Betracht, wozu man, falls man mit einem Pyknometer arbeitet, nur verhältnismäßig geringe Mengen braucht. Eine abweichende Dichte läßt häufig auf die Anwesenheit von bestimmten Verfälschungen oder auf die Minderwertigkeit des Öls schließen. So ist Kümmelöl, dem man einen Teil seines Karvons entzogen hat, spezifisch leichter als das normale Öl; Zusätze

von Petroleumdestillaten erniedrigen, solche von Kopaivabalsamöl oder Zedernöl erhöhen das spezifische Gewicht.

Eine weitere wichtige Bestimmung ist die des optischen Drehungsvermögens im Polarisationsapparat. Zuweilen ist es auch von Interesse, die bei der Destillation des Öls übergelassenen ersten 10 % für sich zu untersuchen, wie z. B. bei Zitronenöl, weil die Drehung dieser Anteile in ganz bestimmter Weise von der des ursprünglichen Öls abweicht, was durch die Anwesenheit mancher Verfälschungen beeinflusst wird.

Der Brechungsindex ist ein für ätherische Öle im allgemeinen wenig charakteristische Eigenschaft, weshalb er bei der Besprechung der einzelnen Öle nicht erwähnt ist.

Von viel mehr Interesse ist die Bestimmung der Löslichkeit des Öls in Alkohol bestimmter Konzentration; auf diese Weise werden schwer lösliche Zusätze, wie fettes Öl, Petroleum usw. leicht erkannt. Es lösen sich die ätherischen Öle fast ausnahmslos in Alkohol, ebenso in Petroleumäther (Benzin) und Schwefelkohlenstoff. In älteren Werken findet man gelegentlich die Angabe, daß sich irgendein Öl nicht in Benzin löst, dies beruht dann auf der Anwesenheit von Wasser in dem Öl, das sich durch Trübung des Benzins bemerkbar macht; trocknet man vorher die ätherischen Öle durch Schütteln mit entwässertem Natriumsulfat, so geben sie alle mit Benzin klare Lösungen. Eine Ausnahme macht Zimtaldehyd, der in Benzin so gut wie unlöslich ist. Infolgedessen lösen sich auch Cassiaöl und Ceylon-Zimtöl nur unvollständig darin. In Glyzerin sind die meisten ätherischen Öle unlöslich, Fette sind gute Lösungsmittel.

Die Säurezahl bestimmt man gleichzeitig mit der Esterzahl. Besonders bei der Prüfung von Ölen wie Bergamottöl, Lavendelöl, Wintergrünöl u. a. ist die Bestimmung des Estergehalts unerlässlich. Man versetzt zu diesem Zweck eine abgewogene Menge des in wenig Alkohol gelösten Öls mit überschüssiger halbnormal alkoholischer Kalilauge, erhitzt das Gemisch eine Stunde lang (bei bestimmten Ölen auch länger) auf dem Wasserbad und titriert nach dem Erkalten die überschüssige Lauge zurück. Aus der verbrauchten Menge Kalilauge kann man leicht die im Öl vorhanden gewesene Menge Ester berechnen. Enthält das Öl freie Alkohole, so kann man deren Menge durch Verseifung des vorher azetylierten Öls (durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Azetylierung) ermitteln. Nicht immer lassen sich die Alkohole auf diese Weise quantitativ azetylieren, das Linalool z. B. nur unter bestimmten Bedingungen.

Der Phenolgehalt eines Öls wird leicht durch Ausschütteln mit 3- oder 5%iger wäßriger Natronlauge gefunden.

Den Gehalt an Aldehyden und Ketonen bestimmt man im allgemeinen durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit- oder Natriumsulfitlösung. Es sind aber noch verschiedene andere Verfahren ausgearbeitet worden. Es würde außerhalb des Rahmens dieses Werkes liegen, die genannten Analysenmethoden und die übrigen Bestimmungsverfahren für die in den Ölen gefundenen normalen Bestandteile und Verfälschungen näher zu beschreiben, es sei deswegen auf die Handbücher und die in diesen angeführte Originalliteratur verwiesen. Es soll nur noch erwähnt werden, daß die zahlreichen Farbreaktionen, die sich in den alten Handbüchern finden, für die Prüfung der ätherischen Öle fast ausnahmslos völlig wertlos sind; auch die Bestimmung der Jodzahl ist für die Untersuchung bedeutungslos.

Rektifizierte Öle.

Zuweilen findet man in Preislisten die Angabe „rektifiziert“ oder „doppelt rektifiziert“. Unter Rektifizierung versteht man eine nochmalige Destillation

eines Öls mit Wasserdampf oder im Vakuum. Die Farbe der rektifizierten Öle ist zumeist heller als die der Rohöle, auch besitzen sie bessere Löslichkeit und angenehmeren Geruch. In modern eingerichteten Betrieben aber, in denen die Herstellung der ätherischen Öle auf rationelle Weise stattfindet, wird eine Rektifikation fast immer überflüssig sein, alte verharzte Öle dagegen können durch Rektifizieren in den meisten Fällen verbessert und wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

Die terpenfreien oder terpen- und sesquiterpenfreien (konzentrierten) Öle.

Zu bestimmten Zwecken verlangt man von den ätherischen Ölen, daß sie sich auch in ziemlich stark verdünntem Alkohol leicht lösen; dazu entfernt man aus ihnen nach Möglichkeit die Terpene und Sesquiterpene und erhält so Öle, in denen die sauerstoffhaltigen, für das Aroma wichtigen Bestandteile angereichert sind. Die Kohlenwasserstoffe (Terpene und Sesquiterpene) haben nicht nur den Nachteil, in verdünntem Alkohol schwer löslich zu sein, sondern sie sind geruchlich und geschmacklich ziemlich indifferent; auch neigen sie, besonders bei Zutritt von Licht und Luft, sehr zu Verharzung, wodurch die Löslichkeit des Öls zurückgeht. Die sauerstoffhaltigen Anteile des Öls sind zumeist in verdünntem Alkohol leicht löslich und neigen, mit Ausnahme der Aldehyde, nur wenig zur Verharzung. Die konzentrierten Öle sind also als Produkte zu betrachten, aus denen die Ballaststoffe entfernt sind.

Spezielles.

Die für die Verwendung in der Kosmetik in Betracht kommenden Öle.

Coniferae¹⁾.

Terpentinöl. *Oleum Terebinthinae*.

Ein nur selten zu kosmetischen Zwecken, u. a. zur Bereitung von Kopfwässern empfohlenes Öl, ist das Terpentinöl, das in verschiedenen Ländern aus dem Harzbalsam (Terpentin) von Arten der Gattung *Pinus* (Kiefer) durch Dampfdestillation erhalten wird²⁾.

Das französische Terpentinöl wird in den Landes durch Destillation des Harzbalsams der Strandkiefer (*Pinus Pinaster* Sol.) mit Wasserdampf gewonnen. Es ist ein farbloses Öl vom Siedepunkt 155 bis 165°; d_{15}^0 0,865 bis 0,875; n_D^{20} — 29 bis — 33°.

Das amerikanische Terpentinöl stammt vornehmlich von drei *Pinus*-Arten, nämlich *P. palustris* Mill., *P. heterophylla* Sudw. und *P. echinata* Mill.

¹⁾ Die Öle sind geordnet nach den Pflanzenfamilien, denen ihre Stammpflanzen angehören, und zwar wie im Werk „Die ätherischen Öle“ von Gildemeister und Hoffmann nach dem Engler-Prantlischen System. Die Öle nach ihrem Hauptbestandteil zu ordnen, wie dies zuweilen geschieht, erscheint mir unzweckmäßig.

²⁾ Leider werden, sogar häufig in wissenschaftlichen Werken, die Begriffe Terpentin und Terpentinöl miteinander verwechselt, so daß man öfters im unklaren darüber ist, was der Autor eigentlich gemeint hat. Auch werden Erzeugnisse, die nur wenig Ähnlichkeit mit Terpentinöl besitzen, wie z. B. Holzterpentinöl und das bei der Cellulosefabrikation abfallende Öl „Terpentinöl“ oder „Terpentin“ genannt. Der Name Terpentinöl sollte für das aus dem Harzbalsam (Terpentin) durch Wasserdampfdestillation gewonnene Öl vorbehalten bleiben.

Es siedet hauptsächlich zwischen 155 und 163°; d_{15}^0 etwa 0,865 bis 0,870; n_D^{20} + 14° 17' bis — 22° 30' (in der Regel rechts).

Französisches wie amerikanisches Terpentinöl bestehen zum größten Teil aus dem Terpenkohlenwasserstoff α -Pinen, und zwar kommt es in dem Öl sowohl in der rechts- als auch in der linksdrehenden Form vor. Außer im Terpentinöl ist α -Pinen in beiden optisch-aktiven Modifikationen in zahlreichen anderen ätherischen Ölen enthalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 155 bis 156°. Es ist von Bedeutung als Ausgangsmaterial für die technische Darstellung von künstlichem Kampfer. Außerdem findet es in der Technik in großen Mengen Verwendung zur Fabrikation von Terpinhydrat, aus dem man wiederum das Terpeneol des Handels gewinnt (siehe Kap. 2, 10). Außerdem enthalten beide Öle 1- β -Pinen und in untergeordneter Menge noch andere Bestandteile. Terpentinöl verharzt leicht an der Luft. Es wird sehr häufig, besonders mit Petroleumkohlenwasserstoffen verfälscht. Der Nachweis einer Verfälschung ist oft sehr schwierig, die zahlreichen zu diesem Zweck ausgearbeiteten Methoden sind in der Spezialliteratur zu verfolgen. Andererseits wird Terpentinöl vielfach zur Verfälschung ätherischer Öle verwendet, allerdings jetzt weniger häufig als früher.

Fichtennadelöle.

Infolge ihres angenehmen erfrischenden Geruchs finden die Fichtennadelöle ausgedehnte Verwendung bei der Bereitung von Badetabletten, Tannenduftessenzen, Seifenparfümen und Parfümen für verschiedene andere Toiletteartikel wie Haaröl, Mundwasser, Hautcreme usw. Wie schon der Name sagt, werden sie aus den Nadeln der Fichte gewonnen, man rechnet zu dieser Gruppe aber auch andere Öle, wie Latschenkieferöl, Tannenzapfenöl u. a. Die in den Preislisten der Händler vorkommenden Bezeichnungen sind im allgemeinen wenig korrekt. Die Fichtennadelöle, besonders die billigen Sorten, werden vielfach mit Terpentinöl verfälscht, dessen Anwesenheit nicht immer mit Sicherheit nachzuweisen ist, weil Pinen, der Hauptbestandteil des Terpentinöls, auch in unverfälschten Fichtennadelölen vorkommt. Ein wichtiges Fichtennadelöl ist das

Edeltannennadelöl.

Dieses Öl gewinnt man hauptsächlich in der Schweiz, Tirol, Niederösterreich und Steiermark, zuweilen auch in Thüringen und im Schwarzwald durch Destillation der Nadeln und Zweigspitzen der auch Weißtanne oder Silbertanne genannten Edeltanne (*Abies alba* Mill. = *pectinata* DC. = *A. excelsa* L. k.).

Reines Edeltannennadelöl ist eine farblose, sehr angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei 15° 0,867 bis 0,875, zuweilen bis 0,886 beträgt; n_D^{20} — 34 bis — 60°, zuweilen bis — 64°. Es löst sich in 4 bis 7 Teilen 90%igen Alkohols¹⁾ und mehr. Esterzahl 13 bis 32. Das Öl enthält 4,5 bis 11% 1-Bornylazetat, ferner 1- α -Pinen, 1-Limonen, geringe Mengen Laurinaldehyd, Decylaldehyd und vermutlich auch Santen.

Edeltannenzapfen- oder Templinöl. Oleum templinum.

Mit dem vorigen Öl verwandt ist das Edeltannenzapfen- oder Templinöl, das in der Schweiz und in Thüringen aus den einjährigen Fruchtzapfen der Edeltanne destilliert wird. Es besitzt einen sehr angenehmen balsamischen, etwas an Zitronen und Pomeranzen erinnernden Geruch. d_{15}^0 0,851 bis 0,870; n_D^{20} — 60 bis — 84°;

¹⁾ Die Angaben der Alkoholstärke beziehen sich auf Volumprozent.

Esterzahl 0 bis 17; löslich in 5 bis 8 Volumen 90%igen Alkohols. Es enthält bis 6% Ester, offenbar Bornylazetat; die Hauptmenge des Öls bilden 1- α -Pinen und 1-Limonen; das dem Öl den zitronenartigen Geruch verleiht.

Das Edeltannensamenöl hat ähnliche Eigenschaften wie das Öl aus den Zapfen.

Das eigentliche Fichtennadelöl wird aus den Nadeln und jungen Zweigspitzen der Fichte oder Rottanne (*Picea excelsa* Lk.) durch Wasserdampfdestillation dargestellt, spielt aber als Handelsprodukt eine untergeordnete Rolle. Es riecht ebenso angenehm aromatisch wie das Edeltannennadel- oder -zapfenöl, besitzt etwas höhere Dichte (0,8754 bis 0,888 bei 15°) und enthält außer 1- α -Pinen 1-Phellandren, Dipenten, 1-Bornylazetat, Cadinen und Santen.

Latschenkiefer- oder Krummholzöl. *Oleum Pini Pumilionis.*

Das Latschenkiefer- oder Krummholzöl wird hauptsächlich in den österreichischen Alpenländern, in der Tatra sowie gelegentlich auch in Bayern aus den frischen Nadeln, Zweigspitzen und jungen Ästen von *Pinus montana* Haenke (*P. Pumilio* Haenke) destilliert. Infolge seines angenehmen balsamischen Geruchs ist es in der Parfümerie sehr geschätzt; es wird empfohlen zu Parfümen für Pomaden und Toiletteseifen. Bei diesem Öl sind Verfälschungen mit Terpentinöl beobachtet worden. Es ist farblos und besitzt bei 15° das spezifische Gewicht 0,8584 bis 0,875; α_D — 4° 30' bis — 9°, vereinzelt bis — 15° 20'. Es enthält 3 bis 8% Bornylazetat, ferner 1- α -Pinen, 1-Phellandren, Sylvestren, Cadinen, einen Körper $C_{15}H_{26}O$ und eine Verbindung $C_8H_{14}O$, die Pumilon genannt wird und den eigenartigen Geruch des Öls aufweist.

Kiefernadelöl.

Aus den Nadeln der gemeinen Kiefer (*Pinus silvestris* L.) hat man mehrmals das Öl gewonnen, ein Handelsprodukt ist es aber nicht geworden. Gelegentlich wird es als Nebenprodukt bei der Darstellung von Kiefernadelextrakt erhalten. Dagegen kommt das schwedische Kiefernadelöl unter der Bezeichnung „schwedisches Fichtennadelöl“ in den Handel und wird zu Inhalationen, zum Zerstäuben und zu Bädern verwendet. Das Öl zeigt die folgenden Eigenschaften: d_{15}^0 0,872, $\alpha_D + 10^\circ 40'$. Es enthält d- α -Pinen, d-Sylvestren und vermutlich auch Bornylazetat.

Das englische Kiefernadelöl unterscheidet sich von dem deutschen und schwedischen Produkt durch seine Linksdrehung.

Sibirisches Fichtennadelöl.

Dieses Öl müßte eigentlich „sibirisches Edeltannennadelöl“ genannt werden, denn es wird aus den Nadeln und jungen Zweigspitzen der sibirischen Edeltanne (*Abies sibirica* Ledeb.) destilliert, und zwar hauptsächlich im Gouvernement Wjatka im nördlichen Rußland. Man stellt es in bedeutenden Mengen dar, es findet nicht nur zu ähnlichen Zwecken wie die übrigen Fichtennadelöle Verwendung, sondern kommt infolge seiner Billigkeit als Ausgangsmaterial für die Darstellung von künstlichem Kampfer in Betracht. Das spezifische Gewicht beträgt bei 15° 0,905 bis 0,925; α_D — 37 bis — 43°; löslich in 10 bis 14 Teilen 80%igen Alkohols und 0,5 bis 1 Teil 90%igen Alkohols. Es enthält 29 bis 40% 1-Bornylazetat, sowie Santen, 1- α -Pinen, β -Pinen, 1-Camphen, α -Phellandren, Dipenten und Bisabolen.

Das in diesem Öl als Azetat vorhandene **Borneol** ist ein sekundärer bizyklischer Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$, den man in beiden optisch aktiven Modifikationen sowohl in freiem Zustand als auch verestert in verschiedenen ätherischen Ölen gefunden hat. So besteht der Borneo-Kampfer (von *Dryobalanops camphora*) aus d-Borneol und der Ngai-Kampfer (von *Blumea balsamifera*) ganz oder zum Teil aus l-Borneol. Borneol wird infolge seines eigentümlichen, an Kampfer erinnernden Geruchs zu bestimmten Geruchsmischungen verwendet. Es bildet in reinem Zustand glänzende Blättchen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 203 bis 204°; Siedepunkt 212°; (α)_D + 37,63 und — 37,74°. Durch Oxydation wird Borneol in Kampfer übergeführt.

Das Azetat des Borneols, das **Bornylazetat**, ist außer in den Fichtennadelölen auch in verschiedenen anderen Ölen gefunden worden. Es wird auch auf künstlichem Wege (siehe Kap. 10) dargestellt. Reines Bornylazetat bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 29°; es besitzt einen typischen, an Tannenduft erinnernden Geruch.

Zypressenöl. *Oleum Cupressi*.

In dem Zypressenöl besitzen wir ein wirksames Mittel gegen Keuchhusten; in der Kosmetik und Parfümerie wird es nur selten, u. a. zu Parfümen für Mundwässer empfohlen. Es wird aus den Blättern und jungen Zweigen der Zypresse (*Cupressus sempervirens* L. = *C. fastigiata* DC.) destilliert. Das gelbliche, angenehm nach Zypressen riechende Produkt besitzt das spezifische Gewicht 0,868 bis 0,90; α_D + 4 bis + 31°; Esterzahl 3 bis 22; Esterzahl nach Azetylierung 9 bis 51; löslich in 2 bis 7 Teilen 90%igen Alkohols. Die Bestandteile sind: Furfurol, d- α -Pinen, d-Camphen, Fenchon (?), d-Sylvestren, Cymol, ein nach Menthon und Thujon riechendes Keton, Terpinenol-4, ein nach Rosen riechender Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Ester des d- α -Terpineols, l-Cadinen, Cedrol und ein flüssiger Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$.

Wacholderbeeröl. *Oleum Juniperi*.

Wacholderbeeröl wird meistens bei der Herstellung von Wacholdersaft (von *Juniperus communis* L.) als Nebenprodukt gewonnen; es findet u. a. zu Parfümen für Toiletteseifen, Mundwässer und Zahnpasten Verwendung. Das dünnflüssige, farblose oder blaßgrünliche Öl erinnert im Geruch an Terpentinöl; d 0,865 bis 0,882; α_D — 11° bis schwach rechtsdrehend; Esterzahl 2 bis 8; Esterzahl nach Azetylierung 18 bis 23; löslich in 5 bis 10 Teilen 90%igen Alkohols, zuweilen nicht klar löslich. Es besteht aus α -Pinen, Camphen, Terpinenol-4, Cadinen und einem Alkohol von an Geraniol und Borneol erinnerndem Geruch.

Zedernholzöl. *Oleum Ligni Cedri*.

Das Zedernholzöl des Handels destilliert man aus den von der Bleistiftfabrikation herrührenden Abfällen des Holzes der virginischen Zeder (*Juniperus virginiana* L.). In der Kosmetik wird es als Seifenparfüm und auch zu Parfümen für Haaröl und Bartwische verwendet. Es ist ein gefährliches Fälschungsmittel für andere Öle, weil es sich infolge seines schwachen Eigengeruchs schwer bemerkbar macht. Das Öl selbst wird nicht verfälscht. Außer durch sein hohes spezifisches Gewicht, seinen hohen Siedepunkt (264 bis 280°), seine starke Linksdrehung und Schwerlöslichkeit in Alkohol, kann es auch auf chemischem Weg nachgewiesen werden; das Nähere hierüber ist durch die Spezialwerke zu erfahren. Das farblose, dickflüssige, manchmal etwas von Zedernkampfer durchsetzte Öl hat einen milden,

anhaftenden Geruch. d_{15}^0 0,943 bis 0,961; α_D — 25 bis — 42°; Esterzahl bis 6,5; Esterzahl nach Azetylierung 26 bis 42; zur Lösung sind 10 bis 20 Teile 90%iger und bis zu 6 Teile 95%iger Alkohol erforderlich. Von Bestandteilen hat man bis jetzt gefunden: Cedrol oder Zedernkampfer, Cedren, einen primären Sesquiterpenalkohol (Cedrenol), sowie einen tertiären Sesquiterpenalkohol, das Pseudocedrol, ein physikalisches Isomeres des Cedrols. Cedrol kommt nicht immer im Zedernöl vor, es scheint sich zu bilden, wenn Zedernspäne vor der Destillation längere Zeit an der Luft liegen.

Familie: Gramineae.

Palmarosaöl. *Oleum Palmarosae seu Geranii Indicum.*

Während die in Mitteleuropa vorkommenden Gräser nur selten aromatisch sind, enthalten die zahlreichen Arten der in den wärmeren Gegenden heimischen Gattung *Cymbopogon* resp. *Andropogon* wohlriechende, für die Parfümerie und Seifenbereitung äußerst wertvolle Öle. So wird in Britisch-Indien aus den oberirdischen Teilen des Rusa- oder Geraniumgrases (*Cymbopogon Martini* Stapf var. *motia* Burkill = *Andropogon Schoenanthus* Flück. et Hanb., non L.) das Palmarosaöl des Handels destilliert. Verwendung findet dieses Öl zur Parfümierung verschiedener kosmetischer Erzeugnisse, wie Pomaden, Bartwischse, Hautpuder, Schminke, Zahnpulver, Toiletteseife usw. Palmarosaöl ist eine farblose oder hellgelbe, angenehm rosenartig riechende Flüssigkeit; d 0,887 bis 0,90; α_D + 6 bis — 3°; Esterzahl 12 bis 48; Esterzahl nach Azetylierung 226 bis 274. Es löst sich in 1,5 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols u. m. Als Hauptbestandteil enthält Palmarosaöl 75 bis 95% Geraniol, größtenteils frei, zum geringen Teil als Azetat und n-Capronat, außerdem kommen in dem Öl Dipenten, Methylheptenon und Farnesol vor.

Von den zahlreichen Verfälschungen des Palmarosaöls verraten sich Gurjunbalsam, Zedernöl, Terpentinöl, Petroleum und Kokosnußöl durch ihre Unlöslichkeit in 70%igem Alkohol.

Gingergrasöl.

Die var. *Sofia* Burkill von *Cymbopogon Martini* Stapf liefert das weniger wertvolle Gingergrasöl, das sehr häufig mit Terpentinöl, Mineralöl oder Gurjunbalsamöl verfälscht wird. Man verwendet es u. a. als Seifenparfüm, auch wird es zu Parfümen für Pomaden empfohlen. Es hat bei 15° die Dichte 0,90 bis 0,953; α_D + 54 bis — 30°; Säurezahl bis 6,2; Esterzahl 8 bis 29; Esterzahl nach Azetylierung 120 bis 200. Meist löslich in 2 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols. Gingergrasöl besteht aus d- α -Phellandren, Dipenten, d-Limonen, einem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, i-Carvon, Geraniol und Perillaalkohol. Wie sich aus der Esterzahl nach der Azetylierung ergibt, bilden die Alkohole den Hauptbestandteil des Öls.

Lemongrasöle. *Oleum Andropogonis citrati.*

Man unterscheidet im Handel ostindisches und westindisches Lemongrasöl; jenes ist leicht löslich in Alkohol und wird aus den oberirdischen Teilen von *Cymbopogon flexuosus* Stapf gewonnen, dieses löst sich bedeutend schwerer und rührt von *Cymbopogon citratus* Stapf her. Das ostindische Lemongrasöl ist das wertvollere, es findet u. a. Verwendung als Seifenparfüm und spielt eine wichtige Rolle als Ausgangsmaterial für den Veilchenriechstoff Jonon, das aus dem im Lemongrasöl vorkommenden Citral gewonnen wird. Mit der Gewinnung des ost-

indischen Lemongrasöls beschäftigen sich in Britisch-Indien die Eingeborenen, im Großbetrieb wird das Öl nicht destilliert. Lemongrasöl bildet eine rötlichgelbe bis braunrote, leichtbewegliche Flüssigkeit von intensiv zitronenartigem Geruch und Geschmack. $d_{20} 0,899$ bis $0,905$; $n_D^{20} + 1^{\circ} 25'$ bis -5° ; löslich in 1,5 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols. Der Hauptbestandteil ist das Citral, von dem ein gutes Öl 70 bis 85% enthalten muß; man bestimmt den Citralgehalt nach der bekannten Bisulfitmethode oder aber nach der Sulfitmethode; nach letzterer findet man etwas niedrigere Resultate. Die übrigen Bestandteile sind n-Decylaldehyd, Methylheptenon, verestertes und freies Geraniol, Linalool (?), Dipenten, Limonen (?), Citronellal (?) und ein dem Citral isomerer Aldehyd $C_{10}H_{16}O$. Hin und wieder sind Verfälschungen beobachtet worden, so mit Petroleum, Kokosfett, Citronellöl und Azeton.

Der wichtigste Bestandteil dieses Öls, das **Citral**, ist ein aliphatischer, zweifach ungesättigter Terpenaldehyd $C_{10}H_{16}O$. Außer im Lemongrasöl ist er in verschiedenen anderen ätherischen Ölen enthalten. Künstlich wird er bei der Oxydation von Geraniol mit Chromsäuregemisch erhalten. Citral ist in reinem Zustand ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, optisch inaktives Öl von charakteristischem Zitronengeruch. Siedepunkt 110 bis 111° bei 12 mm. d_{15}^0 etwa $0,893$. Es hat an und für sich für die Kosmetik keine große Bedeutung, wird u. a. als Seifenparfüm verwendet, bildet aber das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Veilchenriechstoffes Jonon (siehe Kap. 10).

Westindisches Lemongrasöl. Die schwerlöslichen Lemongrasöle des Handels faßt man unter der Bezeichnung „westindische-Lemongrasöle“ zusammen, womit nicht gesagt sein soll, daß die Öle nur aus Westindien stammen; sie sind besonders in letzter Zeit in verschiedenen tropischen Ländern gewonnen worden, kamen aber früher häufig aus Westindien. Bei 15° besitzt das Öl das spezifische Gewicht $0,870$ bis $0,912$; $a - 1^{\circ}$ bis $+ 0^{\circ} 12'$. Westindisches Lemongrasöl ist meist sehr schlecht löslich, selbst bei Verwendung von 90%igem Alkohol trübt sich die zunächst klare Lösung gewöhnlich bei weiterem Alkoholzusatz. Auch das westindische Lemongrasöl enthält als Hauptbestandteil 53 bis 83% Citral. Ferner kommt in dem Öl auch der aliphatische Kohlenwasserstoff Myrcen vor, durch dessen leichte Verharzung offenbar die Schwerlöslichkeit des westindischen Lemongrasöl zu erklären ist.

Vetiveröl. *Oleum Andropogonis muricati.*

Infolge seines schwachen, aber anhaftenden Geruchs findet das Vetiveröl zu manchen Parfümmischungen Verwendung, in denen es auch als Fixateur wirkt; es dient ferner zum Parfümieren von Seifen. Es wird sowohl in den Tropen als auch in Europa aus den Wurzeln des in Vorderindien und Ceylon vorkommenden Vetivergrases (*Vetiveria zizanioides* Stapf; *Andropogon muricatus* Retz.) gewonnen. Das Gras heißt auf Java *Akar wangi*, in Indien *Cus-cus*. Auch in anderen tropischen Gegenden wird es angepflanzt. Das in Europa gewonnene Öl ist von besserer Beschaffenheit als das in den Tropen destillierte, weil die Destillation dieses schwer flüchtigen Öls schwierig ist und eine sehr vollkommene Apparatur verlangt. In Europa aus trockner Wurzel gewonnene Öle zeigen bei 15° das spezifische Gewicht $1,015$ bis $1,04$; $n_D^{20} + 25^{\circ}$ bis $+ 38^{\circ} 20'$; Esterzahl nach Azetylierung 130 bis 158 ; es löst sich in 1 bis 2 Teilen 80%igen Alkohols. Die Réunion-Öle (aus frischer Wurzel) zeigen: $d_{15}^0 0,990$ bis $1,020$; $n_D^{20} + 22$ bis $+ 37^{\circ}$; Säurezahl $4,5$ bis 17 ; Esterzahl 5 bis 20 ; Esterzahl nach Azetylierung 124 bis 145 ; löslich in 1 bis 2 Teilen 80%igen Alkohols. Das Öl enthält hauptsächlich hochsiedende Verbin-

dungen, nämlich das Sesquiterpen Vetiven, den Sesquiterpenalkohol Vetivenol und dessen Azetat, Palmitinsäure, Vetivensäure und vermutlich auch Benzoesäure. Das Destillationswasser enthält Methylalkohol, Furfurol und Diazetyl. Als Verfälschung des Vetiveröls hat man u. a. Rizinusöl beobachtet.

Citronellöle.

Im Handel unterscheidet man fast ausschließlich zwischen Ceylon- und Java-Citronellöl, die aus anderen Gegenden stammenden Citronellöle kommen für den Markt noch nicht in Betracht. Beide eignen sich in hervorragendem Maße zum Parfümieren von billigen Seifen und werden auch zu Parfümen für Kopfwässer, Haaröle und Pomaden verwendet. Das Java-Öl hat einen bedeutend feineren Geruch als das Ceylon-Öl, ist auch entsprechend teurer und ausgiebiger.

Ceylon-Citronellöl. Das Öl wird auf Ceylon im Großen aus dem Kraut des Citronellgrases (*Cymbopogon Nardus* Rendle) destilliert, und zwar aus der „*lenabatu*“ genannten Abart (= *Andropogon Nardus Ceylon* de Jong). Es gibt von diesem Gras auf Ceylon große Anpflanzungen und die Destillation geschieht in modern eingerichteten Anlagen. Ceylon-Citronellöl ist eine gelbe bis gelbbraune, manchmal durch Kupfer grün gefärbte Flüssigkeit von eigenartigem, anhaftendem Geruch. d_{20}^{20} 0,898 bis 0,920; n_D^{20} — 7 bis — 22°; löslich in 1 bis 2 Teilen 80 %igen Alkohols. Das Öl enthält als Hauptbestandteil Citronellal, dessen Menge man durch Azetylierung bestimmt, wobei das Citronellal in Isopulegylazetat übergeführt wird. Dabei werden auch der im Öl vorkommende Alkohol Geraniol und andere Alkohole mit azetyliert, weshalb man bei diesem Öl von der Bestimmung des Gesamtgeraniols redet; gute Öle enthalten nicht unter 57 % Gesamtgeraniol. Die Ausführung dieser Bestimmung, die nur in den Händen eines geübten Chemikers zu guten Resultaten führt, ist aus den größeren Handbüchern ersichtlich. Auch zur gesonderten Prüfung des Geraniols und der anderen Bestandteile sind Verfahren ausgearbeitet worden, deren Ausführung zu beschreiben zu weit führen würde. Einfacher ist die Löslichkeitsprobe (Schimmels Test), nach der sich das Öl bei 20° in 1 bis 2 Teilen 80 %igen Alkohols klar lösen soll und auch bei Zusatz bis zu 10 Teilen Lösungsmittel eine klare oder höchstens schwach opalisierende Lösung geben darf, aus der sich selbst nach mehrstündigem Stehen kein Öl abscheidet. Der „verschärfte Schimmels Test“ besteht darin, daß man dem Öl 5 % russisches oder auch amerikanisches Petroleum zusetzt; reines Ceylon-Citronellöl gibt dann ebenfalls mit 1 bis 2 sowie mit 10 Teilen 80 %igen Alkohols eine klare Lösung. Durch diese Probe kann man in den meisten Fällen eine Verfälschung von Petroleumkohlenwasserstoffen oder fettem Öl nachweisen. Dann und wann wird Ceylon-Citronellöl auch mit Spiritus versetzt, wodurch ein höherer Gehalt an Gesamtgeraniol vorgetäuscht wird. Auch Citronellölterpene sind als Verfälschungsmittel dieses Öles beobachtet worden. Der charakteristische Bestandteil des Ceylon-Citronellöls ist das d-Citronellal. Die übrigen Bestandteile sind l-Camphen, Dipenten, l-Limonen, Methylheptenon, l-Borneol, ein mit Linalool verwandter Körper, Nerol, Geraniol (sowohl frei als auch als Ester), Ester des d-Citronellöls, Farnesol, Eugenolmethyläther, Sesquiterpene und vielleicht auch Thujylalkohol.

Das in den Citronellölen und einigen anderen Ölen enthaltene **Citronellal** ist ein aliphatischer, einfach ungesättigter Terpenaldehyd $C_{10}H_{18}O$; er bildet in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit von intensivem Citronellgeruch; Siedepunkt 205 bis 208°; d_{15}^{15} 0,855 bis 0,860; n_D^{20} + 10 bis + 11° (Beobachtungen an technischen Präparaten). Citronellal neigt sehr zu Umlagerungen, besonders bei Gegen-

wart von Säuren (Bildung von Isopulegol). Citronellal findet als Seifenparfüm Verwendung.

Java-Citronellöl. Das Java-Citronellöl wird aus den oberirdischen Teilen des Java-Citronellgrases (Maha-Pengiri-Gras; *Sereh wangi*; *Cymbopogon Winterianus* Jowitt; *Andropogon Nardus Java* de Jong) destilliert. Das Java- oder Singapur-Citronellöl zeichnet sich durch seinen feinen Geruch aus und bildet daher die wertvollere Citronellölsorte. Es ist eine farblose bis blaßgelbe Flüssigkeit; d_{15}^0 0,885 bis 0,901; n_D bis -3° , zuweilen schwach rechts; löslich in 1 bis 2 Teilen 80 %igen Alkohols. Seine größere Ausgiebigkeit und seinen feineren Geruch verdankt dieses Öl seinem hohen Gehalt an azetylierbaren Bestandteilen, der bei guten Ölen nicht unter 85 % beträgt. Auch in diesem Öl bilden Citronellal, Geraniol und d-Citronellol die wichtigsten Bestandteile. Ferner enthält es Eugenolmethyläther, Citral, Isoamylalkohol, Isovaleraldehyd, Sesquicitronellen, Dicitronelloxyd und vermutlich auch ein Paraffin $C_{20}H_{38}$.

Familie: Araceae.

Calmusöl. Oleum Calami.

Das Calmusöl wird aus dem Rhizom der in deutschen Gewässern häufigen, vermutlich aus Ostasien stammenden Calmuspflanze (*Acorus Calamus* L.) gewonnen. Obgleich es hauptsächlich in der Likörfabrikation Verwendung findet, wird es doch auch in Vorschriften zu Parfümen für Mundwässer, Zahnpulver, Zahnpasten usw. empfohlen. Es bildet eine gelbe bis braungelbe, etwas dickliche Flüssigkeit; d_{15}^0 0,959 bis 0,970; n_D $+9$ bis $+31^\circ$; Verseifungszahl 6 bis 20; Esterzahl nach Azetylierung 32 bis 50; löslich in etwa 15 Teilen 80 %igen Alkohols. Im Calmusöl sind folgende Körper enthalten: n-Heptylsäure, Palmitinsäure, Eugenol, Asarylaldehyd, Calameon (Calmuskampfer), Asaron, ein Sesquiterpen, α -Pinen, Kampfer, Calamen und ein Sesquiterpenalkohol. Calmusöl wird manchmal verfälscht, u. a. mit Glycerinazetat, Kampferöl usw.

Familie: Iridaceae.

Irisöl. Oleum Iridis.

Es sind die Rhizome der in Italien kultivierten *Iris germanica* L., *I. pallida* Lam. und *I. florentina* L., welche die sogenannte Iriswurzel, das Ausgangsmaterial für die Irisölgewinnung bilden. Das Irisöl ist eins der kostbarsten Öle und bildet bei Zimmertemperatur eine ziemlich feste, gelblichweiße oder gelbe Masse von starkem, an die trockne Veilchenwurzel erinnerndem Geruch. Es wird infolge seines Wohlgeruchs zum Parfümieren verschiedener kosmetischen Präparate verwendet, u. a. wird es empfohlen zu Parfümen für Kopfwässer, Haarpuder, Hautcreme, Pomaden, Hautpuder, Toilettewässer und Schminken. Das feste (konkrete) Irisöl hat eine Säurezahl von etwa 204 bis 236, die durch die Gegenwart der völlig geruchlosen Myristinsäure (bis zu 96 % des Öls) bedingt ist. Der Geruchsträger des Irisöls ist das Keton Iron. Außerdem sind in dem Öl vorhanden: Myristinsäuremethylester, Ölsäure und deren Ester, Furfurol, ein Terpen (?), Benzaldehyd, n-Decylaldehyd, Nonylaldehyd und Naphthalin; im Kohobationswasser befinden sich Azetaldehyd, Methylalkohol, Diazetyl und Furfurol. Das Irisöl kommt auch als sogenanntes flüssiges Irisöl in den Handel, dies enthält nur die wohlriechenden Bestandteile des Öls. Von Verfälschungen ist bei Irisöl u. a. Azetanilid beobachtet worden.

Familie: Piperaceae.

Cubebenöl. Oleum Cubebarum.

Die Cubeben des Handels sind die Früchte von *Piper Cubeba* L. (*Cubeba officinalis* Miq.), häufig vermischt mit den Früchten von verwandten Arten oder Varietäten; sie stammen aus den tropischen Asien. Bei der Destillation mit Wasser dampf liefern sie unter Ammoniakentwicklung ein dickflüssiges, hellgrünes bis blaugrünes Öl von charakteristischem Cubebengeruch und kampferartigem, zuletzt kratzendem Geschmack. d_{15}^0 0,915 bis 0,930; α_D — 25 bis — 43°; löslich in 1 bis 10 Teilen 90%igen Alkohols. Als Bestandteile sind bekannt: Pinen (?), Camphen (?), Dipenten, Cadinen und Cubebenkampfer (vermutlich ein Sesquiterpenhydrat).

Familie: Betulaceae.

Birkenrindenöl. Oleum Betulae lentae.

Statt Wintergrünöl (siehe S. 198) verwendet man auch das billigere Birkenrindenöl, das in Amerika aus der Rinde von *Betula lenta* L. (Cherry birch; Sweet oder Black birch) destilliert wird. Es riecht stark nach Methylsalicylat und hat fast dieselben Eigenschaften wie Wintergrünöl, ist aber im Geruch von diesem deutlich verschieden. Birkenrindenöl bildet eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit, die manchmal durch Spuren von Eisen rötlich gefärbt erscheint. d_{15}^0 1,180 bis 1,199; α_D 0; es löst sich in 5 bis 8 Teilen 70%igen Alkohols. Es besteht zu 99,8% aus Methylsalicylat; dementsprechend löst es sich in mäßig konzentrierter Kalilauge sofort zu leicht löslichem Estersalz. Zur Bestimmung des Gehalts des Birkenrindenöls an Methylsalicylat sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet worden, am zweckmäßigsten und einfachsten ist die gewöhnliche Verseifung.

Birkenknospenöl.

Birkenknospenöl wird in Europa aus den harzigen Knospen der Weißbirke (*Betula alba* L.) destilliert und findet in der Kosmetik z. B. zur Bereitung von Haarwasser Verwendung. Es ist eine angenehm balsamisch riechende, gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit, die zuweilen schon bei Zimmertemperatur von ausgeschiedenen Paraffinkristallen durchsetzt ist. d_{15}^0 0,962 bis 0,979; α_D — 2 bis — 14°; Esterzahl 35 bis 75; Esterzahl nach Azetylierung 140 bis 180; löslich in 1 bis 2 Teilen 80%igen Alkohols, manchmal klar, oft aber unter Paraffinabscheidung. Das Öl enthält etwa 73% des Sesquiterpenalkohols Betulol sowie ein Paraffin.

Familie: Santalaceae.

Sandelholzöl, ostindisches. Oleum ligni Santali.

Zu Parfümen für Toiletteseifen, Zahnpulver, Shampooingpulver, Brillantine usw. verwendet man das Sandelholzöl, das aus dem Holz des ostindischen Sandelbaums (*Santalum album* L.) sowohl in Indien als auch in Europa durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Das in Indien destillierte Produkt ist von minderwertiger Beschaffenheit, allerdings scheint man dort in letzter Zeit bessere Öle zu erzeugen; in Europa erhält man in geeigneten Destillationsapparaten nicht nur höhere Ausbeuten (bis 6%), sondern auch ein viel wertvolleres Öl. Nicht zu verwechseln mit dem ostindischen Sandelholzöl ist das sogenannte westindische Sandel-

holzöl, das aus dem Holz von *Amyris balsamifera* L. gewonnen wird und ganz andere Eigenschaften besitzt. Ostindisches Sandelholzöl ist ziemlich dickflüssig, von blaßgelber Farbe und eigentümlichem, schwachem, sehr anhaftendem Geruch. d_{15}^{20} 0,974 bis 0,985; α_D — 16° bis — 20° 45'; Säurezahl 0,5 bis 8; Esterzahl 3 bis 17; Esterzahl nach Azetylierung nicht unter 196; löslich in 3 bis 5 Teilen 70%igen Alkohols. Die Hauptmenge des Öls bilden zwei isomere Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$, das α - und β -Santalol, deren Menge man durch Verseifung des azetylierten Öls ermittelt. Gute Sandelholzöle müssen wenigstens 90% Santalol enthalten, der Gehalt steigt bis auf 94% und mehr. Außerdem sind noch folgende Bestandteile in dem Öl gefunden worden: Isovaleraldehyd, Santen, Nortricycloeksantal (Nortricycloeksantal), Santenon, Santenonalkohol (π -Norisoborneol), Teresantalol, Nortricycloeksantal, Santalon, ein Keton $C_{11}H_{16}O$, α - und Santalen, Santalal, Teresantalsäure, Santalsäure, Phenole, Laktone und vielleicht auch Borneol. Von Verfälschungen des Sandelholzöls hat man Terpeneol, Guajakholzöl, Benzylalkohol, Zedernöl, westindisches Sandelholzöl, usw. festgestellt.

Familie: Aristolochiaceae.

Kanadisches Schlangenzwurzelöl. *Oleum Asari canadensis*.

In Amerika findet zum Parfümieren vielfach ein Öl Verwendung, das aus der kanadischen Schlangenzwurzel (*Asarum canadense* L.) destilliert wird. Es ist von gelber bis gelbbrauner Farbe und starkem, angenehmem, aromatischem Geruch. d_{15}^{20} 0,9508 bis 0,9593; α_D — 1° 42' bis — 22° 0'. Das Öl löst sich in etwa 2,5 Teilen 70%igen Alkohols. Es enthält ein Phenol $C_9H_{12}O_2$, α -Pinen, d-Linalool, l-Borneol, l- α -Terpineol, Geraniol, Eugenolmethyläther, ein Lakton $C_{14}H_{20}O_2$, Palmitinsäure und höhere Fettsäuren. Den Hauptbestandteil bildet der Eugenolmethyläther.

Familie: Ranunculaceae.

Schwarzkümmelöl.

Das Schwarzkümmelöl wird aus den Samen von *Nigella damascena* L. gewonnen; es ist ein blau fluoreszierendes Öl vom angenehmen Geruch und Geschmack der Walderdbeeren. d_{15}^{20} 0,895 bis 0,915; α_D + 1° 4' bis — 7,8°. Der wichtigste Bestandteil ist das flüchtige Alkaloid Damascenin, Methyl-2-methylamino-3-methoxybenzoat.

Familie: Magnoliaceae.

Champacablütenöl.

Ein Öl von hervorragendem Wohlgeruch destilliert man aus den gelben Blüten des im tropischen Asien wachsenden Champacabaumes (*Michelia Champaca* L.); die weißen Blüten von *Michelia longifolia* Blume liefern ein viel weniger feines Öl. Die Handelsöle sind vielfach Gemenge aus dem Öl der echten Champacablüten und Ylang-Ylangöl. In dem aus den gelben und weißen Blüten gewonnenen Handelsöl hat man folgende Bestandteile nachgewiesen: l-Linalool, Geraniol, Eugenolmethyläther, Methyläthyllessigsäure und vielleicht auch Nerol. Im Öl der gelben Blüten hat man Isoeugenol, Cineol, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol und Benzoesäure gefunden. Champacablütenöl wird zu Parfümen für hygienische Präparate und Toiletteartikel empfohlen.

Sternanisöl. *Oleum Anisi stellati.*

Die Früchte des in Ostasien heimischen Sternanisbaums (*Illicium verum* Hook. f.) enthalten ein ätherisches Öl, das sich durch seinen hohen Gehalt an Anethol auszeichnet und in der Technik im Großen auf diesen, infolge seines angenehmen Anisgeruchs und -geschmacks geschätzten Körpers verarbeitet wird. Der Sternanisbaum wird in den südöstlichen Provinzen Chinas und im angrenzenden Tongkin angebaut, das Öl wird dort destilliert und kommt in Bleikanistern nach Europa. Das tongkinesische Öl ist besser als das chinesische.

Sternanisöl ist farblos oder gelblich, stark lichtbrechend und erstarrt infolge seines Anetholgehalts leicht in der Kälte; es besitzt einen intensiven Anisgeruch, man verwendet es u. a. zur Seifenparfümierung und zu Parfümen für Mundwässer. d_{20}^0 0,98 bis 0,99; n_D^{20} — 2° bis $+ 0^\circ 36'$; Erstarrungspunkt $+ 15$ bis $+ 18^\circ$; löslich in 1,5 bis 3 Teilen 90 %igen Alkohols und mehr. Das Öl enthält 85 bis 90 % Anethol, ferner *d*- α -Pinen, *l*- α - und *l*- β -Phellandren, *p*-Cymol, Cineol, Dipenten, *l*-Limonen, α -Terpineol, Methylchavicol, Hydrochinonäthyläther, Safrol, Anisketon, ein Sesquiterpen und infolge der Oxydation des Anethols Anisaldehyd und Anissäure. Von Verfälschungen hat man gefunden: Petroleum und andere Mineralöle, sowie fettes Öl; zuweilen wird dem Öl ein Teil seines Anethols entzogen. Durch Bestimmung der Dichte, Löslichkeit und des Erstarrungspunktes kann man sich in den meisten Fällen von der Beschaffenheit des Öls überzeugen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Öl, das längere Zeit in halbgefüllten Flaschen aufbewahrt worden ist, nicht mehr erstarrt infolge der Oxydation des Anethols zu Anisaldehyd und Anissäure.

Der Hauptbestandteil des Sternanisöls, der Phenoläther **Anethol** (*p*-Propenylanisol), $C_{10}H_{12}O$, findet sich auch in einigen anderen ätherischen Ölen. Außer Sternanisöl werden auch Anis- und Fenchelöl auf Anethol verarbeitet, indem man es aus den Ölen oder entsprechenden Fraktionen durch Ausfrieren abscheidet. Es wird zu Seifenparfümen und zur Fabrikation von hygienischen Artikeln, Toilettepräparaten (Mundwässern, Zahnseifen, Zahncreme, Zahnpulver) und zu anderen technischen Zwecken häufig verwendet; in reinem Zustande bildet es eine weiße, kristallinische, nach Anis riechende, intensiv süß schmeckende Masse vom Schmelzpunkt $22,5$ bis 23° ; Erstarrungspunkt 21 bis 22° ; Siedepunkt 233 bis 234° ; d_{15}^0 0,984 bis 0,986. Bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes ist zu berücksichtigen, daß alte Präparate unter der Einwirkung von Licht und Luft häufig ihr Erstarrungsvermögen verloren haben.

Familie: Anonaceae.**Ylang-Ylangöl und Canangaöl. *Oleum Anonae. Oleum Canangae.***

Aus den Blüten des Ylang-Ylangbaums (*Cananga odorata* Hook. f. et Thoms.) wird, auf den Philippinen und auch in anderen tropischen Gegenden das wertvolle Ylang-Ylangöl gewonnen, ein Öl von hervorragendem Wohlgeruch, das besonders zum Parfümieren von feinen Toiletteseifen verwendet wird. Auch wird es empfohlen zu Parfümen für Kopfwässer, Shampooingpulver, Haaröl, Brillantine, Hautcreme, Hautpuder, Mundwässer, Pomaden usw. Auf Java gewinnt man, wohl infolge mangelhafter Destillationsführung, aus den Ylang-Ylangblüten meist nur das weniger wertvolle Canangaöl, das gleichfalls zum Parfümieren von Seife dient und auch bei der Darstellung anderer hygienischer Präparate und Toiletteartikel Verwendung findet. Man versteht unter Canangaöl auch die in Manila bei der

Darstellung des Ylang-Ylangöls abfallenden höheren Fraktionen. Manila-Ylang-Ylangöl, das als beste Handelsmarke gilt, zeigt die Dichte 0,930 bis 0,945; α — 37 bis — 57°; Esterzahl 75 bis 120; Esterzahl nach Azetylierung 145 bis 160; löslich in 0,5 bis 2 Teilen 90 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr entsteht gewöhnlich Trübung; Java-Canangaöl hat die Eigenschaften: d_{15}^0 0,906 bis 0,950; α — 17 bis — 55°; Esterzahl 10 bis 35; mit 90 %igem Alkohol gibt Canangaöl meist keine vollständige Lösung, dagegen löst es sich in 95 %igem Alkohol zunächst klar, doch tritt auch hier bei Zusatz von mehr als 1 bis 2 Teilen gewöhnlich Trübung ein.

Im Ylang-Ylangöl sind nachgewiesen worden: l-Linalool, Geraniol, p-Kresolmethyläther, Cadinen, ein Sesquiterpenhydrat (?), d- α -Pinen, Eugenol, Isoeugenol, Kreosol, Eugenolmethyläther, Methylbenzoat, Methylsalicylat, Benzylazetat, Benzylbenzoat, Benzylalkohol, Anthranilsäuremethylester (?), Azetyl-p-kresol (?), Ameisensäure und Safrol oder Isosafrol; ferner hat man in Java-Canangaöl Nerol und Farnesol gefunden. Von Verfälschungen sind bekannt: Kokosfett, Terpentinöl, Alkohol und Petroleum.

Familie: Myristicaceae.

Macis- und Muskatnußöl. *Oleum Macidis.* *Oleum Nucis moschati.*

Die aus den Muskatnüssen oder aus Macis oder Muskatblüten, d. h. dem Samenmantel der Muskatnuß (*Myristica fragrans* Houtt.) destillierten Öle haben praktisch dieselben Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung. Es sind dünne, farblose Öle von charakteristischem Muskatnußgeruch und Geschmack. Man verwendet sie zu Parfümen für Zahnpasten, Zahnseifen, Zahnpulver, Toiletteessige, Haarwässer und Pomaden. Muskatnußöl hat die Eigenschaften: d_{15}^0 0,865 bis 0,925; α_D + 8 bis + 30°; löslich in 0,5 bis 3 Teilen 90 %igen Alkohols. Das Macisöl verhält sich fast genau so. Bestandteile der Öle sind: α -Pinen, Camphen, β -Pinen, Dipenten, p-Cymol, d-Linalool, Terpinenol-4, Borneol α -Terpineol, Geraniol, Safrol, ein nach Citral riechender Aldehyd, Myristicin, veresterte Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Caprylsäure, eine Monokarbonsäure $C_{12}H_{17}OCO_2H$, Myristinsäure, ferner Eugenol und Isoeugenol. Pinen und Camphen bilden die Hauptmenge des Öls (etwa 80 %). Das Öl ist giftig, die Giftwirkung wird höchstwahrscheinlich durch das Myristicin verursacht.

Familie: Lauraceae.

Ceylon-Zimtöl. *Oleum Cinnamomi zeylanici.*

Die verschiedenen Teile des Zimtstrauchs (*Cinnamomum zeylanicum* Nees) enthalten alle ätherisches Öl; das Handelsöl wird aus der Rinde gewonnen und zwar verwendet man in Europa zur Destillation die beim Schälen abfallenden Späne und Bruch, die als „Chips“ ausgeführt werden. Die Öle der Wurzeln und Blätter des Zimtstrauchs sind von dem der Rinde ganz verschieden; sie finden keine Verwendung in der Kosmetik. Zimtöl besitzt einen sehr kräftigen Geruch und ist infolgedessen sehr ausgiebig im Gebrauch; es werden ihm antiseptische Eigenschaften nachgerühmt. Es dient als Zusatz bei der Bereitung verschiedener hygienischer Präparate und Toiletteartikel wie Zahnpasten, Zahncreme, Zahnpulver, Haarwässer, Mundwässer usw. Das Ceylon-Zimtöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem, feinem Zimtgeruch. d_{15}^0 1,023 bis 1,040; α_D bis — 1°; löslich in 2 bis 3 Teilen und mehr 70 %igen Alkohols. Als Hauptbestandteil enthält das Öl etwa 65 bis 76 % Zimtaldehyd und 4 bis 10 % Eugenol, außerdem Methyl-n-amylketon,

Furfurol, 1- α -Pinen, 1-Phellandren, p-Cymol, Benzaldehyd, Nonylaldehyd, Zimtaldehyd, Cuminaldehyd, 1-Linalool, Linalylisobutytrat (?) und Caryophyllen.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Ceylon-Zimtöl zeigt das von derselben Pflanze stammende Seychellen-Zimtöl, nur wird in diesem außerdem noch Kampfer gefunden.

Zur Verfälschung des Zimtöls wird häufig das billige, durch hohen Eugenolgehalt ausgezeichnete Zimtblätteröl verwendet. Zur Bestimmung des Eugenols und des Zimtaldehyds sind verschiedene Verfahren bekannt; den Aldehydgehalt ermittelt man am einfachsten durch Ausschütteln mit Bisulfitlösung, den Eugenolgehalt durch Schütteln mit 3%iger Natronlauge.

Cassiaöl. *Oleum Cinnamomi Cassiae.*

Das auch „chinesisches Zimtöl“ oder „Zimtblütenöl“ genannte Cassiaöl wird in China aus den Blättern des Cassiastrauches (*Cinnamomum Cassia* Blume) destilliert. Es besitzt ein viel weniger feines Aroma als das Ceylon-Zimtöl, wird aber zu denselben Zwecken verwendet, u. a. zum Parfümieren von Toiletteseife, Zahnseife, Zahnpulver, Haaröl, Pomade usw. Rein und unverfälscht, bildet Cassiaöl ein ziemlich dünnflüssiges, gelbes bis bräunliches Öl von zimtartigem Geruch. d_{15}^0 1,055 bis 1,070; α_D — 1 bis + 6°; Säurezahl 6 bis 20; löslich in 1 bis 2 Teilen 80%igen Alkohols. Das Öl siedet unter teilweiser Zersetzung und Abspaltung von Essigsäure zwischen 240 und 260°. Gutes Cassiaöl enthält als Hauptbestandteil 80 bis 90% Zimtaldehyd. Ferner sind in ihm nachgewiesen worden: Methyl-o-cumaraldehyd (Cassiastearopten), Cinnamylazetat, Phenylpropylazetat, Zimtsäure, Cumarin, Salizylsäure, Benzoessäure, Benzaldehyd und Salizylaldehydmethyläther.

Cassiaöl wird so häufig verfälscht, daß nur verhältnismäßig selten ganz reine Öle in den Verkehr gebracht werden. Man hat folgende Verfälschungen gefunden: fettes Öl, Zedernholzöl, Gurjunbalsamöl, Kolophonium und Petroleum. Außerdem enthält Cassiaöl häufig Blei, dessen Nachweis sich durch Schütteln von einigen Tropfen Öl mit Schwefelwasserstoffwasser leicht führen läßt; das Schwefelwasserstoffwasser färbt sich bei Gegenwart von Bleiverbindungen schwarz oder dunkelbraun. Zur Entfernung des Bleis genügt es, das Öl mit Weinsäure zu schütteln. Zum Nachweis von Kolophonium im Cassiaöl destilliert man eine bestimmte Menge Öl aus einem Cassiakolben (die sogenannte Destillationsprobe von Schimmel u. Co.), wobei das Kolophonium zurückbleibt und gewogen werden kann. Dabei kann man Petroleum durch die Bestimmung der Löslichkeit des Destillats nachweisen; bei Anwesenheit von Petroleum löst sich das Destillat nicht in 70 und 80%igem Alkohol. Es sind noch einige andere Proben zum Nachweis von Kolophonium vorgeschlagen worden, die eben genannte ist aber die wichtigste. Die Bestimmung des Zimtaldehyds geschieht nach der bekannten Bisulfit- oder nach der Sulfitmethode.

Der den Hauptbestandteil des Cassiaöls bildende **Zimtaldehyd** wird in der Parfümerie und Kosmetik häufig verwendet, allerdings wird er zu technischen Zwecken nicht aus ätherischen Ölen isoliert, sondern auf künstlichem Wege gewonnen (siehe Kap. 10).

Kampferöl.

Aus dem Holz des Kampferbaums (*Cinnamomum Camphora* Nees et Ebermayer; *Laurus Camphora* L.) gewinnt man in Formosa und auch in Japan und China Kampfer und Kampferöl. Auch die Blätter und anderen Teile des Kampfer-

baums werden, besonders in Amerika, in letzter Zeit destilliert, die Mengen sind aber vorläufig noch unbedeutend. Das normale Kampferöl, d. h. das Öl, wie es durch Destillation des Kampferholzes gewonnen wird, kommt kaum jemals in den Handel, was man für gewöhnlich mit Kampferöl bezeichnet, ist das nach dem Abpressen und Abfiltrieren des Kampfers übrigbleibende Öl; das normale Kampferöl bildet nämlich eine breiartige, mehr oder weniger mit Kampfer durchsetzte Flüssigkeit. Das Kampferöl des Handels besitzt große technische Bedeutung, denn es werden aus ihm außer Kampfer noch verschiedene andere wertvolle Produkte gewonnen, u. a. das Safrol, das nicht nur an und für sich als Seifenparfüm verwendet wird, sondern auch das Ausgangsmaterial für die Fabrikation des Heliotropins (Piperonals) bildet.

Man unterscheidet verschiedene Sorten Kampferöl, die aber alle für die Kosmetik von keiner oder nur geringer Bedeutung sind. Nur das sogenannte schwere Kampferöl wird als Seifenparfüm benutzt, es enthält die hochsiedenden Anteile des Kampferöls.

Der Hauptbestandteil des Kampferöls ist der d-Kampfer. Die übrigen Bestandteile sind: Azetaldehyd, d- α -Pinen, Camphen, d-Fenchon, β -Pinen, Phellandren, Cineol, Dipenten, d-Limonen, Borneol, Terpinenol-1, Citronellol, Safrol, Δ^1 -Menthenon-3, Carvacrol, Cuminalkohol, Eugenol, Bisabolen, Cadinen, Caprylsäure, eine Säure $C_9H_{16}O_2$, Azulen, Sesquicamphen, Sesquicamphenol, α - und β -Camphoren, Laurinsäure und vielleicht auch Piperonylsäure. Merkwürdigerweise kommt im Kampferblätteröl offenbar kein Safrol vor.

Der wichtigste Bestandteil des Kampferöls, der zum Unterschiede von Berneokampfer und Ngaikampfer auch Laurineenkampfer und Japankampfer genannte **d-Kampfer** ist ein trizyklisches gesättigtes Terpenketon $C_{10}H_{16}O$, das in seiner rechtsdrehenden Form häufig, in seiner linksdrehenden Modifikation seltener in ätherischen Ölen gefunden worden ist. In der Kosmetik wird ausschließlich der d-Kampfer verwendet, der l-Kampfer kommt für die Praxis nicht in Frage, wohl dagegen der inaktive künstliche Kampfer (siehe Kap. 10). Der Japankampfer wird hauptsächlich in Formosa und Japan bei der Destillation von Kampferholz oder aus dem Kampferöl gewonnen; aus dem exportierten, von den Japanern auf Kampfer verarbeiteten Öl werden in Europa mit gutem Erfolg durch Fraktionieren und Ausfrieren Kampfer und andere wichtige Bestandteile isoliert. Reiner d-Kampfer bildet eine körnig-kristallinische, farblose, durchscheinende, leicht sublimierbare Masse vom Schmelzpunkt 175° ; Siedepunkt 204° ; (α)_D etwa $+44,22^\circ$ (20%ige alkoholische Lösung). In der Kosmetik dient der Kampfer zur Bereitung von Zahnseifen, Zahnpasten, Zahnpulvern, Haarwässern, Hautcreme, Hautsalben, Toiletteessig und Toiletteseife.

Ein anderer wichtiger Bestandteil des aus Kampferholz destillierten Öls ist das **Safrol** (Allyl-3,4-brenzcatechinmethylenäther), ein ungesättigter Phenoläther $C_{10}H_{10}O_2$, der auch in einigen anderen ätherischen Ölen vorkommt. Er dient in der Kosmetik u. a. als Seifenparfüm, zu Parfüm für Haaröl usw., wird aber in der Hauptsache zur Fabrikation des Heliotropins (Piperonal, siehe Kap. 10) verwendet. Safrol bildet eine farblose oder schwach gelbliche, optisch inaktive Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt; Erstarrungspunkt etwa 11° ; Siedepunkt 233° (759 mm); d_{15}° 1,105 bis 1,107.

Cayenne-Linaloeöl.

Die Stammpflanze des Cayenne-Linaloeöls ist noch nicht sicher bekannt, vermutlich wird es von *Ocotea caudata* Mez. (*Licaria guianensis* Aubl.) oder von

Protium (Icica) altissimum March (*Burseraceae*) geliefert. Das Holz wird von den Eingeborenen Französisch-Guyanas „*Likari kanali*“ genannt und findet sich in der Literatur unter verschiedenen Namen, wie Bois de rose mâle, bois de rose femelle, bois de citron de Cayenne usw. Die Destillation des Holzes findet in letzter Zeit hauptsächlich in Cayenne statt, früher wurde das Öl nur in Europa destilliert. Cayenne-Linaloeöl ist eine farblose, angenehm nach Linalool riechende Flüssigkeit. d_{15}^0 0,870 bis 0,880; α_D — 10 bis — 19°; n_{D20}^0 1,461 bis 1,463; Esterzahl bis 6,3, löslich in 1,5 bis 2 Teilen 70%igen Alkohols. Als Hauptbestandteil findet sich im Cayenne-Linaloeöl über 80% l-Linalool (Licareol). Außerdem hat man in dem Öl nachgewiesen: Terpeneol, Geraniol, Methylheptenon, Nerol, Cineol, Dipenten, ein aliphatisches Terpen (?) und Methylheptenol; im Destillationswasser Furfurol und Isovaleraldehyd (?).

Der Gehalt des Linaloeöls an Linalool kann durch 7stündiges Azetylieren des mit der 5fachen Xylolmenge verdünnten Öls ermittelt werden.

Sassafrasöl. *Oleum Sassafras.*

Der Sassafrasbaum (*Sassafras officinalis* Nees) wächst in einem großen Teil Nordamerikas und enthält in seinem Wurzelholz und der Wurzelrinde sowie in dem jungen Holz ein ausgesprochen nach Safrol riechendes Öl, das man in den Vereinigten Staaten destilliert. Es findet Verwendung u. a. zum Parfümieren von Toiletteseifen, Handcreme und Zahnpasten. Sassafrasöl ist eine gelbe oder rötlichgelbe Flüssigkeit. d_{15}^0 1,070 bis 1,080; α_D + 2 bis + 4°; Esterzahl 1 bis 2; löslich in 1 bis 2 Teilen 90%igen Alkohols. Es enthält etwa 80% Safröl, ferner Eugenol, α -Pinen, Phellandren und d-Kampfer. In Amerika wird das Öl häufig mit safrölhaltigen Kampferölfraktionen verfälscht.

Kuromojiöl. *Oleum Kuromoji.*

In Japan destilliert man aus den Blättern von *Lindera sericea* Bl. das Kuromojiöl, ein Produkt, das nur selten in der Kosmetik verwendet wird, u. a. hat man es zum Parfümieren von Zahnpulvern empfohlen. Es bildet eine dunkelgelbe Flüssigkeit von feinem, aromatischem Geruch. d 0,890 bis 0,905; α_D — 0° 4'. Es enthält d-Limonen, Dipenten, Terpeneol und l-Carvon. Zuweilen hat das Kuromojiöl ganz andere Eigenschaften und Zusammensetzung, vielleicht ist es dann aus anderen Pflanzenteilen destilliert worden. Das Kuromojiholz wird in Japan allgemein zur Herstellung von Zahnstochern benutzt.

Lorbeerblätteröl. *Oleum Lauri foliorum.*

In den Mittelmeerländern gewinnt man aus den Blättern des Lorbeerstrauchs (*Laurus nobilis* L.) das Lorbeerblätteröl des Handels, die Früchte kommen für die Ölgewinnung nicht in Frage. Das hellgelbe Öl hat einen cajeputähnlichen, etwas süßlichen Geruch. Es wird empfohlen zu Parfümen für Pomaden und Haarwässer. d_{15}^0 0,915 bis 0,932; α_D — 15 bis — 18°; Esterzahl 28 bis 50; Esterzahl nach Azetylierung 58 bis 78; löslich in 1 bis 3 Teilen 80%igen Alkohols. Etwa 50% des Öls bestehen aus Cineol, die übrigen Bestandteile sind: l- α -Pinen, Phellandren (?), l-Linalool, Eugenol, Eugenolmethyläther, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und vermutlich auch Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole.

Familie: Cruciferae.

Senföl. Oleum Sinapis.

Ein selten in der Kosmetik, z. B. zur Bereitung von Zahnpulvern und Mundwässern empfohlenes Produkt ist das ätherische Senföl, das man aus gemahlenem Senfsamen nach dem Auspressen des fetten Öls durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt; der Preßkuchen muß vorher einige Zeit mit Wasser in Berührung bleiben, damit Gärung stattfindet, wodurch das Senföl erst in Freiheit gesetzt wird. Senföl ist ein dünnflüssiges, farbloses bis gelbes Öl von starkem, die Augen zu Tränen reizendem Geruch. d_{15}^0 1,016 bis 1,030; löslich in 7 bis 10 Teilen 70 %igen Alkohols. Es besteht fast ganz aus Allylsenföl (Isothiocyanallyl) und enthält wechselnde Mengen Schwefelkohlenstoff und Allylcyanid. Vom künstlichen Senföl (siehe Kap. 10) ist es auf chemischem Wege auf keine Weise zu unterscheiden.

Familie: Hamamelidaceae.

Storaxöl. Oleum Styracis

Der Storax (*Storax liquidus*) des Handels wird aus der Rinde des im südlichen Kleinasien heimischen Storaxstrauches (*Liquidambar orientale* Mill.) durch Auskochen und Auspressen gewonnen. Bei der Destillation mit Wasserdampf liefert der Storax das Storaxöl, das u. a. zu Parfümen für Toiletteseife empfohlen wird. Das Öl ist von hellgelber bis dunkelbrauner Farbe und angenehmem Geruch. d_{15}^0 0,89 bis 1,06; n_D^{20} — 38° bis + 0° 30'; Säurezahl 0,5 bis 33; Esterzahl 0,5 bis 130; löslich in 1 Teil 70 %igen Alkohols. Der Geruchsträger des Öls ist der Kohlenwasserstoff Styrol (Phenyläthylen). Die übrigen Bestandteile sind: Styrocamphen (?), Cinnamate des Äthyl-, Benzyl- (?), Phenylpropyl- und Zimtalkohols (Styracin) sowie ihre Komponenten, ferner Vanillin und Naphthalin. Statt Storaxöl kommt zuweilen mit Styrol parfümiertes Benzylbenzoat in den Handel, auch wird das Öl gelegentlich mit Terpentinöl verfälscht. Der Storax dient in der Technik zur Gewinnung des für die Parfümerie wertvollen Zimtalkohols.

Familie: Rosaceae.

Rosenöl. Oleum Rosarum.

Rosenöl wird größtenteils in Bulgarien und der asiatischen Türkei, in Persien, Indien, ferner auch in Frankreich und Deutschland durch Wasserddestillation von Rosen gewonnen. Hauptsächlich ist es die Blüte der roten *Rosa damascena* Mill., die das Destillationsmaterial liefert, oder die minderwertige weiße Rose (*Rosa alba* L.); in neuerer Zeit verwendet man in Südfrankreich auch Gartenrosen, die sich aber für ein rauheres Klima nicht eignen. Wie kaum ein anderes Öl wird das Rosenöl zur Parfümierung von feinen kosmetischen Erzeugnissen herangezogen, u. a. dient es zu Parfümen für Toiletteseife, Zahnseife, Zahnpasta, Zahnpulver, Kopfwasser, Haaröl, Brillantine, Haarpuder, Hautcreme, Hautpuder usw. In Deutschland gewinnt man aus 5000 bis 6000 kg Rosen 1 kg Öl. Der Rosenriechstoff wird auch durch Extraktion der Rosen mit einem flüchtigen Lösungsmittel gewonnen, wobei der Duft in viel größerer Natürlichkeit erhalten wird. Neben Bulgarien und Anatolien kommen die übrigen Erzeugungsstätten für das Handelsprodukt weniger in Betracht, weshalb im folgenden hauptsächlich vom bulgarischen Rosenöl die Rede sein wird. Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur infolge der

Abscheidung eines Stearoptens halb feste Masse, die bei 21 bis 25° die Konsistenz des fetten Mandelöls hat. d_{15}^{20} 0,856 bis 0,870; d_{15}^{30} 0,849 bis 0,862; α_D — 1 bis — 4°; n_{D20} 1,452 bis 1,464; Erstarrungspunkt + 18 bis + 23,5°; Säurezahl 0,5 bis 3; Esterzahl 7 bis 16. Es enthält 17 bis 21 % eines geruchlosen, aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden Stearoptens ferner als Hauptbestandteil Geraniol, außerdem Citronellol, Phenyläthylalkohol, l-Linalool, Nonylaldehyd, Citral, Eugenol, Farnesol (?) und Nerol, sowie offenbar auch Ester; der Gesamtgehalt an Alkoholen beträgt 66 bis 75 %.

Rosenöl wird außerordentlich häufig verfälscht, am meisten wohl mit Palmarosaöl, Geraniumöl, Geraniol, Citronellol, ferner Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Spiritus, Walrat und noch vielen anderen Produkten. Deswegen muß man, um sich gegen ganz grobe Verfälschungen zu schützen, vom Rosenöl spezifisches Gewicht, Drehungsvermögen, Erstarrungspunkt, Brechungsindex, Verseifungszahl und den Gehalt an alkoholischen Bestandteilen bestimmen. Sind die ermittelten Eigenschaften in Übereinstimmung mit denen guter Durchschnittsöle und ist der Geruch normal, so kann man wenigstens das Öl für unverdächtig erklären.

Auffallend ist, daß das in Deutschland destillierte Rosenöl viel stärker und intensiver riecht als das bulgarische Öl. Es enthält mehr Stearopten (27 bis 40 %) und erstarrt dementsprechend bei höherer Temperatur (zwischen 27 und 37°).

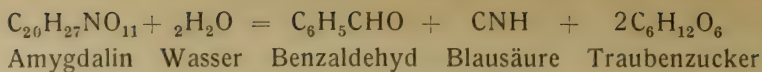
Den Phenyläthylalkohol, der für den Geruch des Rosenöls von der größten Bedeutung ist, hat man erst verhältnismäßig spät im Rosenöl entdeckt, weil er leicht löslich in Wasser ist und deshalb in das viel benutzte Rosenwasser übergeht, das wohl infolge seines verhältnismäßig hohen Gehalts an genanntem Alkohol einen intensiven Geruch nach Rosen besitzt. In durch Extraktion gewonnenem Rosenöl ist der Phenyläthylalkohol noch vorhanden, wodurch es sich erklärt, daß dieses Öl viel besser riecht als das durch Wasserdampf gewonnene. Die Eigenschaften der Rosenextraktöle weichen von denen des durch Wasserdampf gewonnenen bedeutend ab.

Das neben dem Geraniol im Rosenöl vorhandene **Citronellol** ist ein einfach ungesättigter, primärer, aliphatischer Terpenalkohol $C_{10}H_{20}O$, eine farblose Flüssigkeit von süßlichem, rosenartigem Geruch. Man hat das Citronellol in beiden optisch aktiven Modifikationen in ätherischen Ölen nachgewiesen. Siedepunkt 225 bis 226°; d_{15}^{20} etwa 0,862. Zu technischen Zwecken wird das künstliche Produkt verwendet (siehe Kap. 10).

Der **Phenyläthylalkohol** ist außer im Rosenöl auch in einigen anderen Ölen gefunden worden; er wird in der Parfümerie häufig benutzt, allerdings nur das synthetische Produkt (siehe Kap. 10).

Bittermandelöl. Oleum Amygdalarum amararum.

Zu Parfümen für Toiletteseifen und viele andere kosmetische Erzeugnisse wie Mundwässer, Pomaden, Hautcreme, Mandelkleie und Mandelmehl, verwendet man das aus den Kernen der bitteren Mandeln (*Prunus Amygdalus* Stokes) destillierte ätherische Öl. Es kommt in diesen nicht fertig gebildet vor, sondern als das Glukosid, Amygdalin vor. Es wird aus dem bei der Gewinnung von fettem Öl aus bitteren Mandeln zurückbleibenden Preßkuchen durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen, nachdem dieser vorher zerkleinert worden ist und mit Wasser angerührt einige Stunden gestanden hat, damit das in den bitteren Mandeln anwesende Emulsin aus dem gleichfalls in ihnen vorhandenen Amygdalin, das Bittermandelöl freimacht nach der Gleichung:



Nur ein geringer Teil des Bittermandelöls des Handels wird wirklich aus Mandeln gewonnen, meistens dienen zur fabrikmäßigen Darstellung Aprikosenkerne (von *Prunus Armeniaca* L.), deren Öl sich in nichts von dem aus bitteren Mandeln unterscheidet. Die Aprikosenkerne kommen aus Kleinasien unter dem Namen „Pfirsichkerne“ in den Handel.

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln erhaltene Öl enthält stets Blausäure resp. Benzaldehydcyanhydrin, infolgedessen ist es giftig. Für kosmetische Zwecke wird nur das von Blausäure befreite Öl verwendet, das folgende Eigenschaften besitzt: Siedepunkt 179°, d_{15}^{20} 1,050 bis 1,055, löslich in 1 bis 2 Teilen 70 %igen Alkohols. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die ganz aus Benzaldehyd besteht; beim längeren Stehen an der Luft wird es schließlich eine völlig feste Masse infolge der Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoesäure. Das nicht von Blausäure befreite Öl setzt sich zusammen aus Benzaldehyd, Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin. Bittermandelöl wird häufig durch Zusatz von künstlichem Benzaldehyd verfälscht, den man meistens infolge seines Gehalts an chlorhaltigen Bestandteilen leicht nachweisen kann (sogenannte Verbrennungsprobe). Es kommen aber auch ganz chlorfreie Benzaldehyde in den Handel. Zum Nachweis von fremden Bestandteilen führt man den Benzaldehyd in seine Bisulfitverbindung über und trennt diese von den Beimengungen. Nitrobenzol (Mirbanöl) ist auf diese Weise leicht aufzufinden.

Kirschlorbeeröl. *Oleum Laurocerasi.*

Dem Bittermandelöl sehr verwandt ist das Kirschlorbeeröl, das aus den Blättern von *Prunus Laurocerasus* L. destilliert wird. Es unterscheidet sich im Geruch etwas vom Bittermandelöl. d_{15}^{20} 1,050; n_D^{20} oder + 0° 12' bis — 0° 46' löslich in 2,5 bis 4 Teilen 60 %igen Alkohols. Der Blausäuregehalt beträgt 0,4 bis 3,6 %, selten bis 8 %. Das Öl besteht aus Benzaldehyd, Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin. Kirschlorbeeröl wird auf dieselbe Weise verfälscht wie Bittermandelöl.

Familie: Leguminosae.

Cassieblütenöle.

Aus den Blüten von *Acacia Farnesiana* Willd. und *A. cavenia* Hook. et Arn. wird durch Ausziehen mit heißem Fett oder mit Petroläther Cassiepomade oder Cassieextrakt gewonnen. Dabei liefert *Acacia Farnesiana* ein viel feineres Erzeugnis. Beide Produkte sind zur Erzielung von feinen Geruchsmischungen in Gebrauch, u. a. werden sie zu Parfümen für Kopfwässer und Hautpuder empfohlen.

Im Cassieblütenöl von *Acacia Farnesiana* hat man folgende Verbindungen gefunden: Methylsalicylat, p-Kresol, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Anisaldehyd, Decylaldehyd, Cuminaldehyd, ein menthonartig und ein veilchenartig riechendes Keton, Farnesol, sowie vermutlich auch Geraniol und Linalool. Im Extrakt von *Acacia Cavenia* sind außerdem auch Eugenol, Eugenolmethyläther und vermutlich auch Decylaldehyd nachgewiesen worden.

Copaivabalsamöl. *Oleum Balsami Copaivae.*

Der Copaivabalsam des Handels stammt von einer Anzahl Arten der Gattung *Copaifera*; es sind im nördlichen Südamerika wachsende große Waldbäume, die

zur Gewinnung des Balsams angeschlagen oder angebohrt werden. Maracaibo- und Para-Copaivabalsam sind die wichtigsten Sorten. Copaivabalsamöl ist eine farblose, gelbliche oder bläuliche Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch des Copaivabalsams. Die Eigenschaften der Öle aus verschiedenen Balsamen wechseln sehr. Die Hauptmasse des Öls bildet das Sesquiterpen Caryophyllen, außerdem enthält es Cadinen und Copaen. Da Copaivabalsam vielfach verfälscht wird (häufig mit Gurjunbalsam), ist das Copaivabalsamöl öfters kein reines Erzeugnis.

Tolubalsamöl. Oleum Balsami Tolutani.

Der im nordwestlichen Teil Südamerikas wachsende Tolubalsambaum (*Myroxylon (Toluijera) Balsamum* var. *a genuinum* Baill.) liefert aus Einschnitten in das Holz den Tolubalsam des Handels, aus dem das Öl durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Tolubalsamöl erinnert im Geruch an Hyazinthen, es riecht süßlich balsamisch und ist gewöhnlich bräunlich gefärbt. d_{15}^0 0,945 bis 1,09; α_D — $1^\circ 20'$ bis $+ 0^\circ 54'$; Säurezahl 5 bis 34; Esterzahl 177 bis 208; löslich in 1 und mehr Teilen 90%igen Alkohols. Vermutlich enthält das Öl Benzoesäure- und Zimtsäurebenzylester sowie auch Farnesol.

Perubalsamöl. Oleum Balsami peruviani.

Der den Perubalsam des Handels liefernde Baum ist nach neueren Untersuchungen als *Myroxylon Balsamum* var. *β Pereirae* (Royle) Baill. zu bezeichnen; die Gewinnung des Balsams findet ausschließlich in San Salvador statt. Das auch Cinnamon genannte Perubalsamöl ist mit Wasserdämpfen außerordentlich schwer flüchtig, weshalb es aus dem Balsam durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder anderen leicht flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen wird. Es wird, wie auch der Balsam selbst, zu Parfümen für Toiletteseife und andere kosmetische Präparate, wie Pomade empfohlen. Das Perubalsamöl bildet eine rötlichbraune etwas dickliche Flüssigkeit; d_{15}^0 1,102 bis 1,121; α_D bis $+ 2^\circ 30'$; Säurezahl 25 bis 45; Esterzahl 200 bis 250; löslich in 0,3 bis 4 Teilen 90%igen Alkohols und mehr. Es enthält in der Hauptsache ein Gemisch von Zimtsäure- und Benzoesäureestern des Benzylalkohols, ferner in untergeordneter Menge Vanillin und Farnesol.

Familie: Geraniaceae.

Geraniumöl. Oleum Geranii.

Das auch wohl Pelargoniumöl genannte Geraniumöl wird aus den Blättern verschiedener *Pelargonium*-Arten gewonnen. Das Öl des Handels wird in Réunion, Algerien, Südfrankreich, Spanien und Korsika destilliert. Es gehört zu den wertvollsten Ölen und dient nicht nur zum Parfümieren von Seife, sondern wird auch zu Parfümen für die verschiedensten kosmetischen Präparate empfohlen, so für Mundwässer, Zahnpasten, Zahncreme, Zahnpulver, Haarwässer, Haaröle, Pomaden, Brillantine, Bartcreme, Haarpuder, Badetabletten, Hautcreme, Hautpuder, Schminken usw. Es ist farblos, grünlich oder bräunlich und riecht angenehm rosenartig. d_{15}^0 0,89 bis 0,907; α_D — 6 bis — 16° ; Säurezahl 1,5 bis 12; Esterzahl 34 bis 99; löslich in 2 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols. Der Hauptbestandteil des Geraniumöls ist das Geraniol, außerdem enthält es auch Citronellol, von beiden zusammen etwa 70%. Von anderen Alkoholen sind auch Linalool, Borneol (?), *i*- α -Terpineol, Phenyläthylalkohol, Menthol und ein Amylalkohol (?) in dem Öl enthalten. Verestert sind diese Alkohole mit Tiglinsäure und niederen Fettsäuren. Außerdem sind Bestandteile des Öls: Dimethylsulfid, 1- α -Pinen, β -Phellandren (?),

1-Menthon und Citral. Von Verfälschungen sind beobachtet worden: Terpentinöl, Zedernholzöl, Gurjunbalsamöl, fettes Öl, Gingergrasöl und vermutlich auch Citronellölrückstände.

Der wichtigste Bestandteil des Geraniumöls, das **Geraniol**, ist ein doppelt ungesättigter, primärer, aliphatischer, optisch inaktiver Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$, der sowohl in freiem als auch in verestertem Zustand in verschiedenen ätherischen Ölen vorkommt. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von rosenartigem etwas fadem Geruch. Siedepunkt 229 bis 230° bei 757 mm; d_{15}^{20} 0,883 bis 0,886. Er gibt mit wasserfreiem Chlorkalzium eine in manchen organischen Lösungsmitteln unlösliche Doppelverbindung, die durch Wasser wieder in Chlorkalzium und Geraniol zerlegbar ist, eine Eigenschaft, welche die Darstellung des chemisch reinen Geraniols in einfacher Weise ermöglicht. Geraniol findet Verwendung zu Parfümen für Mundwässer, Kopfwässer, Haaröle, Pomaden, Brillantine, Hautpuder, Toilette-wässer usw. Im Großen stellt man das Geraniol aus Palmarosaöl dar.

Familie: Zygophyllaceae.

Guajakholzöl. Oleum Ligni Guajaci.

Das Holz des in Argentinien heimischen Baumes *Bulnesia Sarmienti* Lor. liefert das sogenannte Guajakholz, aus dem in Europa das Öl destilliert wird. Infolge seines an Veilchen und Teerosen erinnernden Geruchs findet das Öl zur Parfümierung mancher kosmetischer Erzeugnisse, wie z. B. Hautpuder, ferner auch als Seifenparfüm Verwendung. Guajakholzöl ist eine bei gewöhnlicher Temperatur kristallinische, weiße bis gelbliche Masse. d_{30}^{20} 0,965 bis 0,975; n_D^{20} — 3 bis — 8°; Esterzahl nach Azetylierung 100 bis 153; löslich in 3 bis 5 Teilen 70%igen Alkohols und mehr. Die Hauptmenge des Öls besteht aus Guajol oder Guajakalkohol, einem Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$; es ist ein geruchloser bei 91° schmelzender Körper. Die riechenden Bestandteile des Guajakholzöls sind noch unbekannt.

Familie: Rutaceae.

Rautenöl. Oleum Rutae.

Die bei uns gelegentlich angebaute Raute (*Ruta graveolens* L.) und noch andere Arten dieser Gattung werden in Frankreich, Spanien und Algerien destilliert und liefern die Rautenöle des Handels. Der Geruch des Öls ist stark und anhaftend wie der der Pflanze. Es wird u. a. empfohlen zu Parfümen für Badetabletten. Zumeist ist es farblos bis gelb und fluoreszierend, die Eigenschaften variieren je nach der botanischen und geographischen Herkunft. d_{15}^{20} 0,8325 bis 0,847; n_D^{20} — 5° bis + 2° 10'; löslich in 1,5 bis 4 Teilen 70%igen Alkohols. Methyl-n-nonyl- und Methyl-n-heptylketon bilden die charakteristischen Bestandteile des Öls, das außerdem 1- α -Pinen, Cineol, 1-Limonen, Methyl-n-heptylcarbinol, Methyl-n-nonylcarbinol und die Azetate dieser beiden Alkohole sowie vermutlich auch Äthylvalerianat, Caprylsäure, Salicylsäuremethylester, Methylantranilsäuremethylester, Azulen und eine Base enthält. Von Verfälschungen hat man u. a. Petroleum, Terpentinöl und Spiritus nachgewiesen.

Zitronenöl. Oleum Citri.

Zitronenöl wird auf Sizilien und in einem kleinen Bezirk Kalabriens aus den Zitronenschalen (von *Citrus medica* L., subspec. *Limonum* (Risso) Hook. f.)

durch Auspressen gewonnen. Das durch Destillation der zerkleinerten Zitronen mit Wasserdampf dargestellte Öl hat nicht die guten Eigenschaften des gepreßten Produkts. Es findet Verwendung zum Parfümieren von Toiletteseifen, Zahnseifen, Zahnpulvern, Kopfwässern, Haarölen, Pomaden, Bartwiche, Toiletteessig, Badetabletten, Nägelpolitur, Hautpuder, Schminken, Toilettewässern usw. Zitronenöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von dem angenehmen Geruch der frischen Früchte. Die Öle verschiedener geographischer Herkunft zeigen verschiedene Eigenschaften, im allgemeinen hat das Öl folgende Konstanten: d_{15}^0 0,856 bis 0,861; $\alpha_{D_{20}}^0 + 56$ bis $+ 61^0$; löslich in 0,5 bis 1 Teil 95%igen Alkohols. Gute Öle hinterlassen beim Verdampfen auf dem Wasserbad 2,1 bis 4% Abdampfrückstand. Als für den Geruch wichtigsten Bestandteil enthält das Öl 3,5 bis 5% Citral, außerdem Octylen (?), α -Pinen, Camphen, β -Pinen, β -Phellandren, Methylheptenon, γ -Terpinen, d-Limonen, Octylaldehyd, Nonylaldehyd, Citronellal, α -Terpineol, Linanylazetat, Geranylazetat, Bisabolen, Cadinen (?), Anthranilsäuremethylester (?) und Citropten (Citrapten, Zitronenkampher, ein methyliertes Dioxyumarin). Zitronenöl wird häufig verfälscht, die Prüfung des Öls auf Reinheit ist eine schwierige Aufgabe. Wichtig für die Beurteilung ist die Destillationsprobe, die hauptsächlich zum Nachweis von Terpentinöl dient; es müssen bei reinen Zitronenölen die zuerst übergehenden 10% um höchstens 5 bis 6° niedriger drehen als das ursprüngliche Öl. Außer Terpentinöl hat man bei Zitronenöl noch folgende Zusätze beobachtet: Carven, Pomeranzenölterpene, destilliertes Zitronenöl, Citren, Zedernholzöl, Stearin, Paraffin, Mineralöl, Spiritus, Rizinusöl und Glycerinazetat.

Pomeranzenschalenöl, süßes. *Oleum Aurantii dulcis.*

Aus den Fruchtschalen der süßen Pomeranze (*Citrus Aurantium* L. subsp. *sinensis* Gall) preßt man in Sizilien und Kalabrien sowie gelegentlich in Westindien dieses auch süße Orangenschalenöl, Apfelsinenschalenöl oder Portugalöl genannte Produkt. Man empfiehlt es zu Parfümen für Kopfwässer, Pomaden, Hautpuder, Zahnpulver, Haaröle, Bartwiche, Badetabletten und Toiletteseifen. Süßes Pomeranzenschalenöl ist eine gelbe bis gelbbraune Flüssigkeit von charakteristischem Apfelsinengeruch. d_{15}^0 0,848 bis 0,853; $\alpha_{D_{20}}^0 + 95^0 30'$ bis $+ 98^0$; α_D der ersten 10% nicht oder nur wenig niedriger als α_D des ursprünglichen Öls. In 7 bis 8 Teilen 90%igen Alkohols ist das Öl meist nicht klar löslich; der Abdampfrückstand beträgt 1,5 bis 4,2%. Das Öl besteht zu mindestens 90% aus d-Limonen, ferner aus 1,3 bis 2,7% n-Decylaldehyd, d-Linalool, n-Nonylalkohol, d-Terpineol, veresterter n-Caprylsäure, Anthranilsäuremethylester und einem nicht flüchtigen Körper vom Schmelzpunkt 67 bis 68°. Von Verfälschungen hat man u. a. Terpentinöl nachgewiesen.

Der Hauptbestandteil des süßen Pomeranzenöls, das Terpen **Limonen**, $C_{10}H_{16}$, ein Öl von angenehmem, zitronenartigem Geruch, ist ein häufiger Bestandteil ätherischer Öle und kommt sowohl in rechts- als auch in linksdrehender und inaktiver Form (Dipenten) in den flüchtigen Ölen vor; es läßt sich außer aus Pomeranzenöl auch aus Kümmelöl durch fraktionierte Destillation gewinnen. Siedepunkt 175 bis 176°; d_{15}^0 etwa 0,850.

Bitteres Pomeranzenschalenöl. *Oleum Aurantii amari.*

Auch das Öl der bitteren Orange oder Pomeranze (*Citrus Aurantium* L. subsp. *amara* L. = *C. Bigaradia* Risso) wird in Sizilien und Südkalabrien gewonnen, allerdings in viel geringeren Mengen als das der süßen Pomeranze. Es wird empfohlen zu Parfümen für Toiletteseife, Zahnseife, Kopfwasser und Haaröl. Wie

schon der Name andeutet, hat das Öl einen bitteren Geschmack. d_{15}^0 0,852 bis 0,857; $\alpha_{D20}^0 + 89$ bis $+ 94^0$; α_D der ersten 10% höher als α_D des ursprünglichen Öls. Über die Zusammensetzung des Öls ist noch nichts bekannt, vermutlich enthält es etwa 1% Decylaldehyd. Es löst sich mit Trübung in 7 bis 8 Teilen 90%igen Alkohols. Der Abdampfrückstand beträgt 3 bis 5%.

Bergamottöl. *Oleum Bergamottae.*

Das Bergamottöl wird infolge seines sehr angenehmen Geruchs zum Parfümieren von Seife und zahlreichen anderen kosmetischen Präparaten benutzt; so findet man es in Vorschriften zu Parfümen für Mundwässer, Zahnseifen, Zahncreme, Zahnpulver, Kopfwässer, Shampooing, Haaröle, Pomaden, Brillantine, Bartwischse, Haarpuder, Enthaarungsmittel, Toiletteessig, Badetabletten, Hautcreme, Toilettewässer, Hautsalben, Schweißpuder usw. Man gewinnt es ausschließlich in Kalabrien durch Auspressen der Fruchtschalen der Bergamotte (*Citrus Aurantium* L. subsp. *Bergamia* Wight et Arn.); das destillierte Öl ist minderwertig.

Bergamottöl ist eine braungelbe oder honigfarbene, häufig durch einen von der Fabrikation herrührenden Gehalt an Kupfer grün gefärbte Flüssigkeit. d_{15}^0 0,881 bis 0,886; $\alpha_D + 8$ bis $+ 22^0$; Esterzahl 97 bis 114, selten bis 129; löslich in 1 Teil 90%igen Alkohols. Der Abdampfrückstand beträgt 4,5 bis 6%. Der Geruchsträger des Öls ist das l-Linalylazetat, von dem ein gutes Öl in der Regel 34 bis 40% enthält. Für den Geruch von Bedeutung ist auch das im Öl vorhandene freie l-Linalool. Die übrigen Bestandteile des Bergamottöls sind Dihydrocuminalkohol, Nerol, Terpeneol, Bergapten (der Monomethyläther eines sich vom Phloroglucin ableitenden Dioxycumarins) und vielleicht noch einige andere Körper. Zusätze von Terpentinöl, Zitronenöl, Pomeranzenöl und destilliertem Bergamottöl rufen eine Verminderung, solche von fettem Öl, Zedernholzöl oder Gurjunbalsamöl eine Erhöhung des spezifischen Gewichts hervor. Wichtig sind ferner für die Beurteilung des Öls die Bestimmung des Abdampfrückstandes und die Esterbestimmung. Dabei ist im Auge zu behalten, daß Bergamottöl sowohl mit Estern von leicht flüchtigen Säuren (Terpinylazetat und Glycerinazetat) als auch mit Estern von schwer flüchtigen Säuren (Bernsteinsäureester, Oxalester, Weinsäureester, Zitronensäureester und Phthalsäureester) verfälscht wird. Für den Nachweis derartiger Zusätze sind besondere Verfahren ausgearbeitet worden, deren Ausführung zu beschreiben hier zu weit führen würde.

Cedro- oder Cedratöl.

Aus den Fruchtrinden von *Citrus medica* var. *vulgaris* Risso („Cedro“) und *Citrus medica* var. *gibocarpa* oder *citrae* Risso („Cedrino“) wird zuweilen in Italien ein Öl gepreßt, das nur selten in reinem Zustand, sondern vermischt mit anderen Agrumenölen in den Handel kommt. Die Eigenschaften der reinen Öle sind noch wenig bekannt. Im Cedroöl ist Citral, im Cedrinoöl sind Limonen, Dipenten, Citral und vermutlich auch Citrapten enthalten.

Westindisches Limettöl. *Oleum Limettae.*

In Westindien gewinnt man aus den Früchten von *Citrus medica* L. var. *acida* Brandis durch Pressen das gepreßte westindische Limettöl. Es ist eine goldgelbe Flüssigkeit, die dem Zitronenöl im Geruch sehr ähnelt; d_{15}^0 0,878 bis 0,901; $\alpha_D + 32$ bis $+ 38^0$; Abdampfrückstand 10 bis 18%. Es enthält Citral, Anthranilsäuremethylester (?), Bisabolen und Citropten. Das destillierte westindische Limettöl ist ein Nebenprodukt der Limettsaftfabrikation; sein Geruch

ist unangenehm, terpentinartig und erinnert nicht mehr an Citral. d_{15}^0 0,860 bis 0,870; $\alpha_D + 33$ bis $+ 47^\circ$; von Bestandteilen sind l- α -Terpineol und Bisabolen bekannt.

Italienisches Limettöl.

Das italienische Limettöl wird aus den Fruchtschalen von *Citrus Limetta* Risso gepreßt; es ist von bräunlichgelber Farbe und erinnert im Geruch an Bergamottöl. d_{15}^0 0,872; $\alpha_D + 58^\circ 19'$; Verseifungszahl 75. Es enthält l-Limonen, l-Linalylazetat und l-Linalool.

Mandarinenöl. Oleum Mandarinæ.

Das Mandarinenöl wird durch Auspressen der Fruchtschalen von *Citrus madurensis* Lour. (*C. nobilis* Lour.) gewonnen. Es findet Verwendung bei der Herstellung verschiedener hygienischer Präparate und Toiletteartikel. Mandarinenöl ist eine goldgelbe Flüssigkeit von schwach bläulicher Fluoreszenz und dem angenehmen, erfrischenden Geruch der Mandarinen. d_{15}^0 0,854 bis 0,859; $\alpha_D + 65$ bis $+ 75^\circ$; Esterzahl 5 bis 11; Abdampfdruckstand 2,4 bis 3,5 %. Das Öl löst sich nicht ganz klar in 7 bis 10 Teilen 90 %igen Alkohols. Die Hauptmenge des Öls besteht aus d-Limonen, die übrigen Bestandteile sind Methylantranilsäuremethylester und vermutlich auch einige Aldehyde.

Orangenblüten- oder Neroliöl. Oleum florum Aurantii.

Aus den frischen Blüten der bitteren Orange (siehe S. 187) wird, fast ausschließlich in Südfrankreich, durch Destillation das Neroliöl oder Orangenblütenöl dargestellt; dabei wird das Destillationswasser nicht kohobiert, sondern als Orangenblütenwasser (*Aqua florum Aurantii*; *Aqua Naphæ*) verkauft. Selten wird der Riechstoff aus den Orangenblüten auch durch Mazeration gewonnen, dagegen kommt in neuerer Zeit die Extraktion mehr auf, bei der der Blumengeruch besser erhalten bleibt. Das Öl wird zu verschiedenen kosmetischen Erzeugnissen verwendet, u. a. als Seifenparfüm und zu Parfümen für Hautcreme, Mandelmehl, Zahnpulver und Toiletteessig. Das Neroliöl des Handels ist eine gelbliche, am Licht braunrot werdende, schwach fluoreszierende Flüssigkeit von intensivem, angenehmen Geruch nach Orangenblüten. d_{15}^0 0,870 bis 0,881; $\alpha_D + 1^\circ 30'$ bis $+ 9^\circ 8'$; Esterzahl 19 bis 69; löslich in 1 bis 2 Teilen 80 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz trübt sich die Mischung. Für das Aroma des Neroliöls ist der Anthranilsäuremethylester von größter Bedeutung; von diesem Körper enthält das Öl 0,45 bis 1,1 %. Die übrigen Bestandteile sind: l- α -Pinen, l-Camphen, Dipenten, Decylaldehyd, l-Linalool, l-Linalylazetat, Phenyläthylalkohol, α -Terpineol, Nerol, Geraniol, Jasmon (?), Nerolidol, Farnesol, ein Paraffin vom Schmelzpunkt 55° (Nerolikapfer, Aurade), Phenylelessigsäure, Benzoesäure, Palmitinsäure und Indol. Am häufigsten wird Neroliöl mit Bergamottöl und Petitgrainöl verfälscht, beide Öle sind schwer nachweisbar.

Süßes Orangenblütenöl. Oleum Aurantii florum dulce:

Dieses auch süßes Pomeranzenblütenöl oder Neroli Portugal genannte Produkt wird aus den Blüten der süßen Orange destilliert, kommt in reinem Zustand aber kaum in den Handel. Es wird unter den obigen Bezeichnungen fast stets ein Gemisch verschiedener Aurantiaceenöle verkauft. Das echte Öl erinnert im Geruch an Neroliöl. Von Bestandteilen hat man nachgewiesen: d-Camphen, d-Limonen und d-Linalool.

Petitgrainöl. *Oleum Petitgrain.*

Aus den Blättern und Zweigen der bitteren Pomeranze wird das sogenannte Petitgrainöl destilliert. Das Öl kommt jetzt hauptsächlich aus Paraguay, früher wurde es zumeist in Südfrankreich gewonnen. Es findet zu ähnlichen Zwecken wie Neroliöl Verwendung, u. a. zum Parfümieren von Seife und anderen kosmetischen Erzeugnissen, wie Pomaden, Bartwischen und Badetabletten. Im Geruch ähnelt das Petitgrainöl dem Neroliöl, es ist ein farbloses bis gelbliches Öl; d_{15}^0 0,886 bis 0,900; $n_D + 5$ bis $-2^\circ 45'$; Esterzahl 106 bis 163; löslich in 1 bis 1,5 Teilen und mehr 80%igen Alkohols. Das Öl besteht zu 37 bis 57% aus 1-Linalylazetat, im übrigen enthält es Furfurol, Camphen, β -Pinen, Dipenten, Limonen, 1-Linalool, d- α -Terpineol, Nerol, Geraniol, Sesquiterpene und vermutlich auch Anthranilsäuremethylester. Von Verfälschungen sind Pomeranzenöl, Zitronenöl, Terpentinöl, Äthyltartrat, Ölsäure und Terpinylazetat zu nennen. Für die Beurteilung ist die Bestimmung der Esterzahl unerlässlich.

Westindisches Sandelholzöl. *Oleum santali ex India occidentali.*

Die Stammpflanze des westindischen Sandelholzöls ist die Rutacee *Amyris balsamifera* L., das Holz gibt bei der Destillation 1,5 bis 3% Öl von dicker Beschaffenheit und wenig ausgesprochenem Geruch. d_{15}^0 0,950 bis 0,970; $n_D + 19$ bis $+29^\circ$; Esterzahl bis 6; Esterzahl nach Azetylierung 66 bis 125; löslich in 2 bis 10 Teilen 80%igen Alkohols. Das Öl enthält 27 bis 53% eines Sesquiterpenalkohols, des Amyrols, der aus einem Gemisch von zwei Alkoholen zu bestehen scheint. Die übrigen Bestandteile sind Amyrolin (vermutlich ein Lakton), Cadinen und β -Caryophyllen.

Familie: Burseraceae.

Myrrhenöl. *Oleum Myrrhae.*

Man hat zu unterscheiden zwischen Heerabol-Myrrhe und Bisabol-Myrrhe, beide Produkte bestehen aus dem Harz einer *Commiphora*-Art. Das Myrrhenöl des Handels ist im allgemeinen das von der Heerabol-Myrrhe.

Myrrhenöl ist dickflüssig, gelb bis bräunlich, von starkem Myrrhengeruch. d_{15}^0 0,988 bis 1,024; $n_D - 31$ bis -93° ; Esterzahl 16 bis 40; Esterzahl nach Azetylierung 32 bis 65; löslich in etwa 8 bis 10 Teilen 90%igen Alkohols. Es sind folgende Bestandteile bekannt: Zimtaldehyd, Cuminaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Palmitinsäure, Eugenol, m-Kresol, α -Pinen, Dipenten, Limonen, Sesquiterpene und Myrrholsäure.

Opopanaxöl.

Das wohlriechende Opopanaxharz des Handels wird von einer *Commiphora*-Art ausgeschieden und ist vermutlich identisch mit der Bisabol-Myrrhe. Das Öl fand besonders früher zu manchen Zwecken Verwendung, jetzt wird es u. a. empfohlen zu Seifenparfümen. Opopanaxöl ist von grüngelber Farbe und angenehmem, balsamischem Geruch. d_{15}^0 0,870 bis 0,905; $n_D - 8$ bis -14° ; Esterzahl 7 bis 20; Esterzahl nach Azetylierung 40 bis 55; löslich in 1 bis 10 Teilen 90%igen Alkohols. Von Bestandteilen hat man nur Bisabolen und einen Sesquiterpenalkohol kennen gelernt.

Weihrauch- oder Olibanumöl. *Oleum Olibani.*

Der Weihrauch wird im Somalilande und Südost-Arabien von *Boswellia*-Arten gewonnen und liefert bei der Destillation mit Wasserdampf ein farbloses oder gelb-

liches Öl von angenehmem, balsamischem, schwach zitronenartigem Geruch. d_{15}^0 0,876 bis 0,892; α_D — 17 bis + 29°; Esterzahl 5 bis 16; löslich in 4 bis 6 Teilen 90%igen Alkohols. Es enthält α -Pinen, Dipenten, Phellandren, Cadinen, Camphen, p-Cymol, Olibanol und vermutlich auch verestertes Borneol.

Mexikanisches Linaloeöl. *Oleum Linaloes.*

Aus dem Holz und zuweilen auch aus den Früchten verschiedener *Bursera*-Arten gewinnt man in Mexiko das Linaloeöl, das zu Parfümen für Toiletteseifen und andere kosmetische Erzeugnisse, wie Brillantine und Schminke, empfohlen wird. Das mexikanische Linaloeöl des Handels ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit; d_{15}^0 0,875 bis 0,891; α — 3 bis — 14°, vereinzelt kommen auch rechtsdrehende Öle vor (Samenöle?); Esterzahl 1 bis 42, ausnahmsweise auch noch etwas höher; löslich in 1,5 bis 2 Teilen 70%igen Alkohols. Das Öl besteht zu 60 bis 70% aus Linalool (Licareol), im übrigen aus α -Terpineol, Geraniol, Nerol, Methylheptenol, Linalooloxyd, Sesquiterpenen, Octylen (?), Nonylen (?) und Myrcen (?). Von Verfälschungen hat man fettes Öl, Linalylazetat, Terpineol und das kampferhaltige Schiuöl, ein in Formosa gewonnenes, in seinen Eigenschaften an Linaloeöl erinnerndes Produkt beobachtet.

Das **Linalool** ist ein aliphatischer, zweifach ungesättigter Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$, der in verschiedenen ätherischen Ölen in freiem und verestertem Zustand in beiden optisch aktiven Modifikationen vorkommt. Er bildet ein farbloses Öl von mildem, angenehmem Geruch; man verwendet ihn u. a. zu Parfümen für Toiletteseifen, Kopfwässer, Pomaden, Hautsalben, Toiletteessig, Brillantine, Enthaarungsmittel, Hautpuder usw. Siedepunkt 198 bis 199° bei 760 mm; d_{15}^0 etwa 0,87; α_D + 19° 18' bis — 20° 7'.

Manila-Elemiöl. *Oleum Elemi.*

Unter Manila-Elemi versteht man das Harz des auf den Philippinen vorkommenden Baumes *Canarium luzonicum* A. Gray; es liefert bei der Destillation mit Wasserdampf 20 bis 30% hellgelbes Öl von ausgesprochenem Phellandrengeruch. d_{15}^0 0,870 bis 0,914; α_D + 35 bis + 53°; löslich in 0,5 bis 5 Teilen 90%igen Alkohols. Die Bestandteile sind: d- α -Phellandren, Dipenten, d-Limonen, Terpinen, Terpinolen, Pinen, Sesquiterpenalkohole und der Phenoläther Elemicin.

Familie: Euphorbiaceae.

Cascarillöl. *Oleum Cascarillae.*

Dieses nur selten in der Kosmetik verwendete Öl (u. a. wird es zu Parfümen für Haarwässer empfohlen) wird aus der von den Bahama-Inseln stammenden Cascarillrinde (*Croton Eluteria* Benn. und *C. Cascarilla* Benn., *Euphorbiaceae*) destilliert. Es bildet ein gelbes bis grünliches Öl von schwachem, aromatischem Geruch und Geschmack. d_{15}^0 0,900 bis 0,925; α_D + 1 bis + 13°; Säurezahl 3 bis 9; Esterzahl 5 bis 12; leicht löslich in 90%igem Alkohol. Das Öl enthält verschiedene Säuren (Cascarill-, Palmitin- und Stearinsäure), Eugenol, p-Cymol, l-Limonen (?) und Sesquiterpene.

Familie: Anacardiaceae.

Mastixöl. *Oleum Masticis.*

Der an der Luft eingetrocknete Harzsaft des im südlichen Mittelmeergebiet wachsenden Mastixbaums (*Pistacia Lentiscus* L.) liefert den Mastix des Handels,

aus dem man das Öl durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom angenehmen, balsamischen Geruch des Ausgangsmaterials. d_{15}^{20} 0,857 bis 0,903; $\alpha_D + 22$ bis $+ 34^\circ$; Esterzahl 2,5 bis 19; meist nicht ganz klar löslich in 4 bis 10 Teilen 90 %igen Alkohols. Es scheint in der Hauptsache aus d- und i- α -Pinen zu bestehen.

Familie: Malvaceae.

Moschuskörneröl. *Oleum Abelmoschi seminis.*

Die früher offizinellen Moschuskörner des Handels (*Semen Abelmoschi*; *Grana moschata*) stammen von *Abelmoschus moschata* Moench., einem in Ostindien heimischen Kraut, das auch in anderen tropischen Gegenden angebaut wird.

Moschuskörneröl ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse von feinem, moschusähnlichem Geruch, d_{40}^{20} ca. 0,891; Säurezahl 75 bis 140; Esterzahl 70 bis 130. Die Hauptmasse des Moschuskörneröls bildet die geruchlose Palmitinsäure, ferner ist in ihm Farnesol und im Destillationswasser Furfurol nachgewiesen. Moschuskörneröl kommt auch in flüssigem, von der geruchlosen Palmitinsäure befreitem Zustand in den Handel.

Familie: Dipterocarpaceae.

Gurjunbalsamöl.

Verschiedene Arten der im tropischen Asien heimischen Gattung *Dipterocarpus* liefern den auch ostindischer Copaivabalsam genannten Gurjunbalsam, aus dem durch Dampfdestillation 60 bis 75 % Öl gewonnen werden. Gurjunbalsamöl bildet eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,918 bis 0,930; $\alpha_D - 35$ bis $- 130^\circ$; Esterzahl bis 8; in Alkohol ist es schlecht löslich. In der Hauptsache besteht das Gurjunbalsamöl aus Sesquiterpenern, dem α - und β -Gurjunen (Tricyclen- und Tricyclogurjunen).

Wegen seines schwachen Geruchs ist das Gurjunbalsamöl ein gefährliches Fälschungsmittel für andere ätherische Öle; es läßt sich durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol, das starke Drehungsvermögen und auf chemischem Wege durch Oxydation und nähere Charakterisierung des Oxydationsproduktes nachweisen. In der Kosmetik verwendet man es als Seifenparfüm.

Familie: Myrtaceae.

Myrtenöl. *Oleum Myrti.*

Aus den Blättern des aus den Gebirgsgegenden des Mittelmeergebietes stammenden Myrtenstrauchs (*Myrtus communis* L.) wird das zu manchen Zwecken verwendete Myrtenöl gewonnen. Meistens ist das Handelsöl französischen oder spanischen Ursprungs. Myrtenöl ist eine gelbe bis grünliche Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch. Die einzelnen Sorten zeigen etwas voneinander abweichende Eigenschaften, die sich zwischen folgenden Grenzen bewegen: d_{15}^{20} 0,881 bis 0,925; $\alpha_D + 8^\circ 11'$ bis $+ 27^\circ 30'$; Esterzahl 13 bis 134,8; Esterzahl nach Azetylierung 30 bis 186,7; löslich in 0,9 bis 5 und mehr Teilen 80 %igen Alkohols. Von Bestandteilen sind bis jetzt ermittelt worden: d- α -Pinen, Camphen (?), Cineol, Dipenten, Myrtenol, Myrtenylazetat, Geraniol und Nerol. Unter der Bezeichnung Myrtol hat man früher die von 160 bis 180° siedenden Anteile des Myrtenöls in den Handel gebracht, denen, wohl infolge ihres Gehalts an Cineol, antizymotische und des-

odorisierende Wirkung nachgerühmt wurde. Man hat das Myrtol u. a. zu Zahncreme empfohlen.

Pimentöl. *Oleum Amomi seu Pimentae.*

Der Piment besteht aus den an der Sonne getrockneten unreifen Beeren des in Westindien heimischen Pimentstrauches (*Pimenta officinalis* L.); er liefert bei der Destillation, die anfangs von starker Ammoniakentwicklung begleitet ist, das Pimentöl, eine gelbe bis bräunliche Flüssigkeit von angenehmem, an Nelkenöl reinnerndem Geruch. d_{15}^0 1,024 bis 1,055; α_D — $0^\circ 40'$ bis — 5° ; löslich in 1 bis 2 Teilen 70%igen Alkohols. Das Öl besteht zu 65 bis 80% aus Eugenol, ferner aus Cineol, 1- α -Phellandren, Caryophyllen, Eugenolmethyläther, Palmitinsäure und vermutlich auch Terpenalkoholen. Zur Beurteilung des Öls bestimmt man seinen Eugenolgehalt durch Schütteln mit 3%iger Natronlauge. Man empfiehlt das Pimentöl u. a. zu Parfümen für Zahnseifen und Kopfwässer.

Bayöl. *Oleum Myrciae.*

Mit dem Pimentöl verwandt ist das Bayöl, das auf einigen westindischen Inseln aus den Blättern des Baybaumes (*Pimenta acris* Wight) destilliert wird. Es findet zur Bereitung von Haarwasser (Bay-Rum) ausgedehnte Verwendung, allerdings hat seine Beliebtheit in letzter Zeit nachgelassen. Es wird auch zu Seifenparfümen empfohlen. Bayöl ist eine gelbe, an der Luft bald braun werdende Flüssigkeit von angenehmem, nelkenartigem Geruch. d_{15}^0 0,965 bis 0,985; α_D bis — 3° ; n_{D20}^0 1,510 bis 1,520; nur frisch destillierte Öle lösen sich in 1 bis 2 Teilen 70%igen Alkohols. Bayöl enthält 59 bis 66% Phenole, die in der Hauptsache aus Eugenol und zum geringen Teil aus Chavicol bestehen, die übrigen Bestandteile sind: Eugenolmethyläther, Myrcen, 1-Phellandren, Citral und Methylchavicol; im Destillationswasser finden sich Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl. Von Verfälschungen ist Terpentingöl zu erwähnen, das man leicht durch seinen Pinengehalt nachweisen kann. Den Gehalt an Phenolen bestimmt man durch Schütteln mit 3%iger Natronlauge. Es kommt zuweilen ein Bayöl in den Handel, das von einer Abart des Baybaums (*Pimenta acris* var. *citriifolia*), dem Zitronenbaybaum stammt, und das infolge seines hohen Citralgehalts als Bayöl unbrauchbar ist.

Nelkenöl. *Oleum Caryophyllorum.*

Nelken sind die vor der vollen Entwicklung gesammelten, an der Luft getrockneten Blütenknospen des Nelkenbaums (*Eugenia caryophyllata* Thunb.; *Caryophyllus aromaticus* L.); zur Destillation, die fast nur in Europa, besonders in Deutschland vorgenommen wird, verwendet man nahezu ausschließlich die Sansibar-Nelken. Gelegentlich sind auch in den Tropen Nelkenöle gewonnen worden, für den Konsum sind sie aber von keiner Bedeutung. Nelkenöl besitzt antiseptische Eigenschaften, es dient zu Parfümen für Toiletteseife und viele andere kosmetische Erzeugnisse, wie Mundwässer, Zahnseifen, Zahnpasten, Zahncreme, Zahnpulver, Kopfwässer, Pomaden, Hautpuder usw., ferner als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Eugenols, aus dem man wiederum Isoeugenol und Vanillin gewinnt. In frisch destilliertem Zustand ist es farblos bis gelblich, mit zunehmendem Alter wird es schnell dunkler; der Geruch ist scharf gewürzhaft. d_{15}^0 1,043 bis 1,068; α_D bis — $1^\circ 35'$; löslich in 1 bis 2 Teilen 70%igen Alkohols. Der Hauptbestandteil des Nelkenöls ist das Eugenol, von dem es 75 bis 95% enthält. Außerdem finden sich in dem Öl Azeteugenol, α - und β -Caryophyllen, Methylsalizylat, Methyl-n-amylketon, Methylalkohol, Furfurol, β -Pinen (?), Methylbenzoat, Methyl-

heptylketon, Valeraldehyd (?), Methyl-n-amylcarbinol, Furfuralkohol, Methyl-n-heptylcarbinol, Benzylalkohol, Methylfurfuralkohol (?), α -Methylfurfurol, Dimethylfurfurol und Vanillin. Am einfachsten bestimmt man die Güte des Nelkenöls durch Ermittlung des Eugenolgehalts, zweckmäßig durch Schütteln mit 3%iger Natronlauge, und zwar unter Erwärmung, zur Verseifung des Azeteugenols. Von Verfälschungen sind konstatiert worden: Gurjunbalsamöl, Kampferöl und Rizinusöl; ferner wird es ersetzt durch das billigere Nelkenstielöl oder man entfernt zum Teile das Eugenol.

Das den Hauptbestandteil des Nelkenöls bildende Phenol **Eugenol** (Allyl-4,3-guajacol, $C_{10}H_{12}O_2$) kommt auch in verschiedenen anderen ätherischen Ölen vor, wird aber in der Praxis nur aus Nelkenöl gewonnen. Es ist eine schwach gelblich gefärbte, intensiv nelkenartig riechende, brennend schmeckende, optisch inaktive Flüssigkeit vom Siedepunkt 252° (749,5 mm); d_{15}° 1,0713 bis 1,074. Eugenol löst sich als Phenol leicht in Natronlauge, ferner in 5 bis 6 Teilen 50-, 2 bis 3 Teilen 60- und 1 bis 2 Teilen 70%igen Alkohols. Eugenol wird empfohlen zu Parfümen für Toiletteseife, Zahnpasten, Kopfwässer, Haaröl, Pomaden, Hautcreme usw.; die bei weitem größten Mengen werden aber zur Vanillinfabrikation verwendet. Das Isoeugenol, das aus Eugenol durch Umwandlung entsteht, ist im Kap. 10 dieses Werkes besprochen.

Nelkenstielöl. *Oleum Caryophyllorum e stipitibus.*

Das viel weniger wertvolle Nelkenstielöl wird durch Destillation der Blütenstiele der Nelken gewonnen. Es findet in der feineren Parfümerie infolge seines weniger angenehmen Geruchs keine Verwendung. d_{15}° 1,040 bis 1,067; n_D bis $1^\circ 30'$; löslich in 1 bis 2 Teilen 70%igen Alkohols. Nelkenstielöl enthält in der Regel etwas mehr freies Eugenol als das Nelkenöl, dagegen kein Azeteugenol, im übrigen aber α - und β -Caryophyllen, Methylalkohol, Furfurol, Methylamylketon (?), Naphthalin und einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$.

Eucalyptusöle. *Oleum eucalypti.*

Das Eucalyptusöl des Handels ist in den meisten Fällen nicht das Destillat einer einzigen Eucalyptusart, sondern ein Gemisch von Ölen verschiedener Eucalypten, es lassen sich aber im allgemeinen zwei Typen unterscheiden, die sogenannten Globulusöle, d. h. das Öl von *Eucalyptus Globulus* und die ihm verwandten Produkte und das Öl von *Eucalyptus amygdalina* und die diesem in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnelnden Destillate. Die Globulusöle sind reich an Cineol (Eucalyptol), zu der Amygdalinagruppe gehören die phellandrenreichen Öle, die für die Kosmetik weniger von Interesse sind. Es sind aber auch zahlreiche, aus einheitlichem Destillationsmaterial gewonnene Öle beschrieben worden, im ganzen sind die Öle von etwa 150 verschiedenen Eucalyptusarten bekannt. In der Hauptsache gewinnt man die Eucalyptusöle in Australien, aber auch in Südfrankreich, Algerien, Kalifornien und anderswo werden sie destilliert. Eucalyptusöl wird zu Parfümen für Toiletteseifen, Mundwässer, Zahnpasten, Zahncreme, Zahnpulver, Badetabletten usw. empfohlen.

Öl von *Eucalyptus Globulus*.

Von allen Eucalypten ist *Eucalyptus Globulus* Lab. außerhalb Australiens am verbreitetsten. Es sollen aber in den meisten Fällen die Öle von *Eucalyptus dumosa* und *E. oleosa* als Globulusöle verkauft werden. Das Öl hat einen angenehmen, erfrischenden Cineolgeruch. Es ist eine farblose bis hellgelbe oder blaugrünliche,

leicht bewegliche Flüssigkeit. d_{15}^0 0,910 bis 0,930; α bis $+15^0$; löslich in 2 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols u. m. Das Öl besteht zum großen Teil aus Eucalyptol (Cineol), die übrigen in ihm gefundenen Körper sind: d- α -Pinen, Camphen, Fenchon (?), Valeraldehyd, Butylaldehyd, Capronaldehyd, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Pinocarveol, Globulol, Eudesmol und ein Sesquiterpen.

Der wichtigste Bestandteil dieses und vieler anderen Eucalyptusöle ist das **Eucalyptol** (Cineol), ein gesättigtes Terpenoxyd $C_{10}H_{18}O$, das in ätherischen Ölen außerordentlich verbreitet ist. Es wird in der Technik in großen Mengen aus den dazu geeigneten Eucalyptusölen durch Fraktionieren und Ausfrieren dargestellt. Es bildet in reinem Zustand ein farbloses Öl von charakteristischem, kampferartigem Geruch, das in der Kälte erstarrt; Erstarrungspunkt etwa $+1^0$; Siedepunkt 176 bis 177° (764 mm); Schmelzpunkt $+1$ bis $+1,5^0$; d_{15}^0 0,928 bis 0,930; löslich in etwa 12 Teilen 50%igen, 4 Teilen 60%igen und 1,5 bis 2 Teilen 70%igen Alkohols. Charakteristisch für Eucalyptol ist seine Eigenschaft, mit Resorcin, Bromwasserstoffsäure und Jodol Doppelverbindungen zu geben, die bei etwa 80°, 56 bis 57° und 112° schmelzen. Man verwendet Eucalyptol zum Parfümieren von Mundwässern und Zahnpulvern.

Öl von *Eucalyptus amygdalina* und anderen Arten.

Das Öl von *E. amygdalina* ist hellgelb oder farblos und riecht schwach nach Pfefferminze. Das Handelsöl zeigt d_{15}^0 0,86 bis 0,91. Es besteht vorwiegend aus l-Phellandren, ferner aus Cineol, Pinen, Eudesmol, Methylalkohol, Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol.

Von den zahllosen Eucalyptusölen seien noch erwähnt das Öl von *Eucalyptus Macarthuri* Deane et Maiden, das als Hauptbestandteil Geranylazetat enthält, das von *Eucalyptus citriodora* Hook., in dem große Mengen Citronellal vorkommen und die durch hohen Cineolgehalt ausgezeichneten Öle von *Eucalyptus Smithii* R. T. B., *E. polybractea* R. T. Baker, *E. dumosa* A. Cunn. und *E. eneorifolia* DC.

Von Verfälschungen sind in den Eucalyptusölen Kampferöl und Rizinusöl gefunden worden. Der beste Wertmesser für die Güte des Eucalyptusöls ist bei den cineolreichen Ölen die Bestimmung des Gehalts an Cineol, am zweckmäßigsten durch Anreiben mit Resorcinlösung, wobei sich die Doppelverbindung Cineol-Resorcin bald im festen Zustand ausscheidet, so daß sie gesammelt, abgepreßt und durch heißes Wasser, am besten unter Zusatz von Lauge, zersetzt werden kann; das Cineol läßt sich dann der Menge nach bestimmen. Auch kann man das Öl in einem Cassiakölbchen (siehe S. 000) mit Resorcinlösung ausschütteln, verwendet aber hierzu nicht das ursprüngliche Öl, sondern die Cineol-Fraktion (170 bis 190°), da sonst unter Umständen irreführende Werte erhalten werden. Die sogenannte Phosphorsäuremethode gibt ungenaue Resultate.

Cajeputöl. Oleum Cajeputi.

Ein manchen cineolreichen Eucalyptusölen in seinen Eigenschaften ähnelndes Öl ist das Cajeputöl, das auf einigen Inseln der Molukken aus den Blättern und Zweigspitzen verschiedener Arten der Gattung *Melaleuca* destilliert und bei der Herstellung einiger Toiletteartikel und hygienischer Präparate verwendet wird. Es bildet eine grüne bis blaugrüne Flüssigkeit von angenehmem Cineolgeruch. d_{15}^0 0,919 bis 0,930; n_D bis $-3^0 40'$; löslich in 1 Teil 80%igen Alkohols und mehr. Als Hauptbestandteil enthält Cajeputöl Cineol, außerdem i- α -Terpineol, i- α -Terpinylazetat, 1- α -Pinen, Valeraldehyd und vermutlich auch Benzaldehyd. Von Verfälschungen des Cajeputöls: Kokosfett, Petroleum und Eucalyptusöl.

Niaouliöl.

Dem Cajeputöl sehr ähnlich ist das auf Neukaledonien aus den Blättern von *Melaleuca viridiflora* de Brongn. et Gris. destillierte Niaouliöl, das in Frankreich, wo es besonders viel gebraucht wird, „Gomenol“ genannt wird. Das Öl erinnert im Geruch sehr an Cajeputöl. d_{15}^0 0,908 bis 0,929; α_D schwach rechts oder links; löslich in etwa 1 Teil 80 %igen Alkohols. Es enthält, wie das Cajeputöl, als wichtigsten Bestandteil Cineol, im übrigen d - α -Pinen, l-Limonen (?), α -Terpineol, α -Terpinylvalerianat, Azetate, Butyrate, Valeraldehyd (?) und Benzaldehyd.

Familie: Umbelliferae.

Corianderöl. Oleum Coriandri.

Corianderöl wird aus den Früchten von *Coriandrum sativum* L. destilliert. Zur Destillation verwendet man mährischen, thüringischen, russischen und ungarischen Coriander. Das Öl ist farblos oder schwach gelblich, von charakteristischem Coriandergeruch. Es dient bei der Herstellung verschiedener hygienischer Präparate und Toiletteartikel, u. a. zum Parfümieren von Seife. d_{15}^0 0,870 bis 0,885; α_D + 8 bis + 13°. Esterzahl 3 bis 21; löslich in 2 bis 3 Teilen 70 %igen Alkohols. Die Hauptmenge des Öls bildet d-Linalool (Coriandrol), die übrigen Bestandteile sind: d - und i- α -Pinen, β -Pinen, p-Cymol, Dipenten, Terpinolen (?), Phellandren (?), α - und γ -Terpinen, Decylaldehyd, Geraniol, Borneol, Geranylazetat, Bornylazetat und d-Linalylazetat. Von Verfälschungen des Corianderöls sind Pomeranzenöl und Terpentinöl beobachtet worden.

Kümmelöl. Oleum Carvi.

Aus den aromatischen Früchten der Kümmelpflanze (*Carum carvi* L.) gewinnt man, hauptsächlich in Holland und in Deutschland, durch Destillation mit Wasserdampf das Kümmelöl; für die Kosmetik hat sowohl das Öl selbst oder dessen Hauptbestandteil, das Carvon, als auch das bei der Carvongewinnung als Nebenprodukt erhaltene Carven Bedeutung; dieses findet als billiges Seifenparfüm Verwendung. Das Öl selbst wird u. a. zu Parfümen für Toiletteseifen und Zahnpasten empfohlen. Kümmelöl ist eine farblose Flüssigkeit von intensivem Kümmelgeruch; d_{15}^0 0,907 bis 0,918; α_D + 70 bis + 80°; löslich in 2 bis 10 Teilen 80 %igen Alkohols. Von seinem Geruchsträger, dem Keton d-Carvon, enthält es 50 bis 60 %; den Carvongehalt ermittelt man durch Bestimmung der Dichte oder genauer durch Schütteln mit Sulfitlauge. Die übrigen Bestandteile sind: d-Limonen, Dihydrocarvon, Dihydrocarveol und Carveol; im Destillationswasser hat man Azetaldehyd, Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl nachgewiesen. Das sog. „Carven“ besteht in der Hauptsache aus Limonen. Im Kümmelöl hat man häufig Alkohol als Verfälschung gefunden.

Der Hauptbestandteil des Kümmelöls, das auch in anderen Ölen enthaltene **Carvon** (Carvol) ist ein zweifach ungesättigtes, monozyklisches Terpenketon $C_{10}H_{14}O$; es kommt in beiden optischen Modifikationen vor. In der Kosmetik findet es gelegentlich Verwendung. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von intensivem Kümmelgeruch. Siedepunkt 230° (755 mm); d_{15}^0 0,963 bis 0,966; α_D + 59° 57' und — 59° 40'. Charakteristisch für das Carvon ist seine Eigenschaft, mit Schwefelwasserstoff eine kristallinische Verbindung zu liefern. Aus dem Kümmelöl wird das Öl durch fraktionierte Destillation gewonnen, ein sehr reines Produkt erhält man durch Reinigung über die Sulfitverbindung.

Ajowanöl.

Die zerkleinerten Früchte der besonders in Britisch-Indien kultivierten Ajowanpflanze (*Carum Ajowan* Benth. et Hook.) liefern bei der Destillation mit Wasserdampf das Ajowanöl, das ausschließlich zur Darstellung des Thymols Verwendung findet. Das bei der Thymolgewinnung als Nebenprodukt erhaltene Thymen ist ein viel gebrauchtes Seifenparfüm. Ajowanöl ist eine farblose oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit von ausgesprochenem Thymolgeruch. d_{15}^{20} 0,910 bis 0,930; α_D bis + 5°; löslich in 1 bis 2,5 Teilen 80 %igen Alkohols. Es enthält 45 bis 57 % Thymol, dessen Menge man durch Ausschütteln mit 5 %iger Natronlauge ermittelt. Die übrigen Bestandteile sind: p-Cymol, α -Pinen, Dipenten und γ -Terpinen. Das „Thymen“ ist ein Gemisch von Cymol mit den drei genannten Terpenen.

Der wichtigste Bestandteil des Ajowanöls, das Phenol **Thymol** (Isopropylm-kresol), $C_{10}H_{14}O$, findet sich auch in verschiedenen anderen ätherischen Ölen. Zu seiner technischen Gewinnung kommen fast ausschließlich das Ajowanöl, selten das Thymianöl und eventuell auch das Öl von *Monarda punctata* in Betracht. Es findet infolge seiner antiseptischen Eigenschaften in der Medizin und zur Herstellung von kosmetischen Erzeugnissen ausgedehnte Verwendung, u. a. wird es empfohlen als Zusatz zu Mundwässern, Zahnpasten, Zahncreme, Kopfwässern usw. Das durch Umkristallisieren gereinigte Thymol bildet farblose, durchsichtige, nach Thymian riechende Kristalle, die bei 50 bis 51,5° schmelzen; Siedepunkt 232° (752 mm); es ist optisch inaktiv. Als Phenol löst es sich in Natronlauge, nicht dagegen in Sodalösung, in Wasser löst es sich nur wenig (1 : 1200), etwas besser in Glycerin (1 : 1000), leichter in Paraffinöl (1 : 20) und leicht in Alkohol, Eisessig, flüchtigen und fetten Ölen.

Anisöl. Oleum Anisi.

Die Früchte der Anispflanze (*Pimpinella Anisum* L.) liefern bei der Wasserdampfdestillation das Anisöl des Handels, das zu Seifenparfümen und bei der Herstellung verschiedener anderer Artikel verwendet wird, so wird es empfohlen zum Parfümieren von Mundwässern, Zahnpasten und Zahncreme. Seine Wirkung wird hauptsächlich durch seinen Gehalt an Anethol bedingt. Für den europäischen Markt kommt vorwiegend Rußland als Lieferant der Anissamen in Frage. Anisöl bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in der Kälte leicht erstarrt und sich bei etwa 18 bis 20° wieder verflüssigt. Erstarrungspunkt 15 bis 19°; d_{20}^{20} 0,980 bis 0,990; α_D bis — 1° 50'; löslich in 1,5 bis 3 Teilen 90 %igen Alkohols. Von Sternanisöl ist Anisöl nur durch den Geruch und Geschmack zu unterscheiden. Wird Anisöl längere Zeit der Einwirkung des Lichts oder der Luft ausgesetzt, so kristallisiert es schließlich gar nicht mehr. Anisöl enthält 80 bis 90 % Anethol, ferner hat man in ihm Methylchavicol und Anisketon gefunden. Von Verfälschungen hat man beim Anisöl beobachtet: Terpentinsel, Zedernholzöl, Copaivabalsamöl, Gurjunbalsamöl, Spiritus, Walrat, fettes Öl und Fenchelöl. Der beste Beweis für die Güte eines Anisöls ist sein richtiger Erstarrungspunkt (etwa + 17°).

Fenchelöl. Oleum Foeniculi.

Dem Anisöl in seinen Eigenschaften verwandt ist das Fenchelöl, das aus den Samen von *Foeniculum vulgare* G. destilliert wird; der Fenchel wird in der Hauptsache in Galizien, der Bukowina, der Moldau, Bessarabien und Podolien angebaut. Die Früchte verschiedener Herkunft unterscheiden sich sehr durch Zusammensetzung der Öle, das Handelsöl ist das Öl, das durch Destillation des

Lützens, rumänischen, mährischen und galizischen Fenchels erhalten wird. Fenchelöl ist eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von eigentümlichem Fenchelgeruch; es dient zum Parfümieren von Seife und wird auch zu Parfümen für Mundwässer und Zahnseifen benutzt. d_{15}^0 0,965 bis 0,977; $\alpha_D + 11$ bis $+ 20^\circ$; Erstarrungspunkt etwa $+ 5^\circ$, zuweilen höher; löslich in 5 bis 8 Teilen 80%igen Alkohols. Gutes Fenchelöl enthält 50 bis 60% Anethol, ferner d-Pinen, Camphen, α -Phellandren, Dipenten, Methylchavicol und Anisketon. Für die Beurteilung des Fenchelöls ist die Bestimmung des Erstarrungspunktes am wichtigsten.

Liebstocköl. *Oleum Levistici.*

Aus den stark aromatischen Wurzeln der Liebstockpflanze (*Levisticum officinale* Koch) destilliert man das intensiv riechende Liebstocköl, eine gelbe oder braune Flüssigkeit, für die folgende Kennzahlen bestimmt sind: d_{15}^0 1,00 bis 1,049; α_D inaktiv bis $+ 6^\circ$; löslich in 2 bis 3,5 Teilen 80%igen Alkohols; Säurezahl 2 bis 10; Esterzahl 175 bis 230. Über die Zusammensetzung des Öls ist nur wenig bekannt, vermutlich enthält es eine laktonartige Verbindung, nachgewiesen wurde d- α -Terpineol. Aus den Früchten und dem Kraut hat man dem Wurzelöl ähnliche Öle destilliert.

Angelicaöl. *Oleum Angelicae.*

Das Angelicaöl des Handels ist gewöhnlich das Destillat der Wurzel von *Archangelica officinalis* Hoffm., auch wird zuweilen aus den Samen und dem Kraut Öl destilliert, das dem Wurzelöl sehr ähnelt. Das Destillationsmaterial stammt zumeist aus Thüringen und Sachsen. Angelicaöl bildet eine farblose bis bräunliche Flüssigkeit von angenehm balsamischem, pfefferartigem Geruch. d_{15}^0 0,853 bis 0,918; $\alpha_D + 16$ bis $+ 41^\circ$; Esterzahl 12 bis 37; löslich in 0,5 bis 6 Teilen 60%igen Alkohols. Von Bestandteilen sind bekannt: d-Phellandren, Methyläthyl-essigsäure, Oxypentadecylsäure, ein Lakton $C_{15}H_{16}O_3$ sowie aus dem Destillationswasser Diacetyl, Methylalkohol und Furfurol. Angelicaöl wird u. a. verwendet zu Parfümen für Toiletteseife und Mundwässer.

Dillöl. *Oleum Anethi.*

Die in Bayern, Thüringen, Galizien, Rumänien und anderen Ländern angepflanzte Dillpflanze (*Anethum graveolens* L.) enthält in ihren Früchten ein im Geruch an Kümmel erinnerndes Öl. Das Dillöl ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Aufbewahren gelb wird. d_{15}^0 0,895 bis 0,915; $\alpha_D + 70$ bis $+ 82^\circ$; löslich in 4 bis 9 Teilen 80%igen Alkohols und mehr. Es enthält 40 bis 60% d-Carvon, außerdem d-Limonen und Phellandren.

Familie: Ericaceae.

Wintergrünöl. *Oleum Gaultheriae.*

Besonders in Amerika ist das Wintergrünöl zur Parfümierung der verschiedensten kosmetischen Präparate, wie Mundwässer, Zahncreme, Zahnpulver und Haarwässer sehr beliebt; auch wird es als Seifenparfüm gebraucht, vielfach wird statt dessen das billigere Birkenrindenöl (siehe dieses) oder sogar künstliches Wintergrünöl (Methylsalicylat) verwendet. Das echte Wintergrünöl wird in Nordamerika aus dem Kraut von *Gaultheria procumbens* L. destilliert; es ist eine farblose, gelbe oder rötliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch nach Methyl-

salizylat. d_{15}^0 1,180 bis 1,193; α_D — $0^\circ 25'$ bis — 1° ; Verseifungszahl 354 bis 365; löslich in 6 bis 8 Teilen 70%igen Alkohols. Es enthält 96 bis 99% Methylsalizylat, ferner ein Paraffin und wohl auch noch andere, nicht näher untersuchte Bestandteile. Die Beurteilung des Öls geschieht durch Ermittlung des Gehalts an Methylsalizylat durch Verseifung.

Das in diesem Öl enthaltene Methylsalizylat (Salizylsäuremethylester, künstliches Wintergrünöl) ist auch ein Bestandteil einiger anderer ätherischer Öle; es wird in der Parfümerie und Kosmetik viel verwendet, jedoch nicht das aus den Ölen isolierte, sondern das synthetische Produkt (siehe Kap. 10).

Familie: Oleaceae.

Jasminöl.

Aus den Jasminblüten (von *Jasminum grandiflorum* L.) wird in Südfrankreich der Riechstoff nicht durch Destillation mit Wasserdampf, sondern durch Extraktion mit Petroläther (konkretes Jasminöl) oder durch Enfleurage (Jasminpomade) gewonnen. Im durch Enfleurage erhaltenen Jasminöl sind folgende Körper enthalten: 65% Benzylazetat, 7,5% Linalylazetat, 6% Benzylalkohol, 15,5% Linalool, 2,5% Indol, 0,5% Anthranilsäuremethylester und 3% Jasmon. Außerdem sind noch im Jasminblütenöl p-Kresol und Geraniol gefunden worden.

Der in diesem Öl vorkommende Benzylalkohol ist auch in einigen anderen ätherischen Ölen enthalten und wird in der Parfümerie viel benutzt; dazu kommt allerdings nur das synthetische Produkt in Frage (siehe Kap. 10).

Jasminöl wird u. a. zu Parfümen für Seifen und Hautpuder empfohlen.

Familie: Verbenaceae.

Verbenaöl.

Das echte Verbenaöl stammt von *Lippia citriodora* H. B. et K.; was man im Handel unter Verbenaöl versteht, ist gewöhnlich nichts wie Lemongrasöl („ostindisches Verbenaöl“). Die Eigenschaften des echten Verbenaöls sind etwa folgende: d_{15}^0 0,900 bis 0,919; α_D — 12° bis — $16^\circ 20'$; löslich in etwa 1 Teil 90%igen Alkohols, bei Mehrzusatz tritt manchmal Trübung ein. Verbenaöl enthält 20 bis 70% Citral, außerdem l-Limonen, Myrcen, Geraniol, Citronellol, Cineol, Methylheptenon, Verbenon, einen noch unbekannten Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und Sesquiterpenverbindungen.

Familie: Labiatae.

Rosmarinöl. Oleum Rosmarini.

Das Rosmarinöl wird im Mittelmeergebiet aus dem Kraut des Rosmarinstrauchs (*Rosmarinus officinalis* L.) durch Destillation mit Wasserdampf dargestellt. Man unterscheidet im Handel zwischen italienischem, französischem und spanischem Rosmarinöl. Das italienische wird richtiger dalmatisches Rosmarinöl genannt, es wird hauptsächlich auf einigen an der Dalmatiner Küste gelegenen Inseln destilliert. Es eignet sich zu Parfümen für Toiletteseifen, Haarwässer und Badezusätze. Rosmarinöl ist ein farbloses bis grünliches Öl von kampferartigem Geruch. Die drei wichtigsten Handelsöle zeigen verschiedene Eigenschaften, die zwischen folgenden Grenzen schwanken: d_{15}^0 0,894, bis 0,920; α_D + $13^\circ 10'$ bis — $5^\circ 10'$; Esterzahl 2,3 bis 20; Esterzahl nach Azetylierung 29 bis 50. Rosmarinöl enthält α -Pinen, Camphen, Cineol, d-Kampfer und Borneol. Verfälscht wird es mit Kampferölfractionen und Terpentinöl.

Lavendelöl. *Oleum lavandulae*.

Zur Parfümierung von Toiletteseifen sowie von verschiedenen anderen kosmetischen Präparaten verwendet man das Lavendelöl, das vor allem in Südfrankreich aus den Blüten von *Lavandula vera* DC. in großen Mengen und auch in Mitcham (England) destilliert wird. Ob der englische Lavendel mit dem französischen identisch ist, steht noch nicht ganz fest, eine Tatsache ist aber, daß das englische Öl ganz andere Eigenschaften besitzt als das französische. Auch werden in Frankreich Öle von Abarten oder Hybriden von *Lavandula vera* gewonnen, sie besitzen aber nicht die wertvollen Eigenschaften des echten Lavendelöls und spielen im Handel nur eine untergeordnete Rolle. Bis vor nicht allzulanger Zeit kamen aus Südfrankreich fast nur Lavendelöle mit geringem Estergehalt, erst als sich die Firma Schimmel u. Co. aus Miltitz bei Leipzig in Südfrankreich mit der Destillation von Lavendelöl befaßt hatte, hat man dort das alte Verfahren, d. h. die Gewinnung von Lavendelöl durch Wasserdestillation vielfach verlassen und destilliert jetzt dort den Lavendel mit Wasserdampf, wobei man esterreiche, hochwertige Öle erhält.

Französisches Lavendelöl. Das Öl ist eine farblose bis gelblichgrüne Flüssigkeit von dem angenehmen, charakteristischen Geruch der Lavendelblüten. d_{15}^0 0,882 bis 0,896; α_D — 3 bis — 9°; löslich in 2 bis 3 Teilen 70 %igen Alkohols, manchmal (besonders die durch Dampfdestillation erhaltenen esterreichen Öle) erst in 10 Teilen 70 %igen Alkohols; Esterzahl 86 bis 114, zuweilen bis über 143. Die durch Wasserdestillation erhaltenen Öle zeichnen sich durch geringeren Estergehalt aus. Gutes Lavendelöl enthält 30 bis 60 % l-Linalylazetat, sowie Linalylbutyrat, Linalylcapronat und Linalylvalerianat, ferner l-Linalool, α -Pinen, Cineol, Geraniol, sowohl frei wie als Azetat, Butyrat, Valerianat, Capronat, außerdem Cumarin, Furfurol, Valeraldehyd, Amylalkohol, Äthyl-n-amyketon, d-Borneol d-Bornylazetat, Nerol und Caryophyllen.

Das englische oder Mitcham-Lavendelöl unterscheidet sich vom französischen Öl durch seinen niedrigen Estergehalt und cineolartigen Nebengeruch. d_{15}^0 0,881 bis 0,904; α_D — 1 bis — 10°; $n_{D_{20}^0}$ 1,465 bis 1,470; Esterzahl 14,5 bis 29; löslich in 2 bis 3 Teilen 70 %igen Alkohols. Im englischen Lavendelöl hat man nachgewiesen: 5 bis 10 % l-Linalylazetat, l-Linalool, Limonen und Cineol.

Die Feinheit des französischen Lavendelöls steht im allgemeinen im direkten Verhältnis zu seinem Estergehalt, so daß zu seiner Beurteilung eine Verseifung unerlässlich ist. Außerdem sind bei der Prüfung des Öls auf Verfälschungen Dichte, Drehungsvermögen und Löslichkeit zu bestimmen. Zum Nachweis von künstlichen Estern sind besondere Methoden ausgearbeitet worden. Man hat im Lavendelöl folgende Verfälschungen beobachtet: Terpentinöl, Zedernholzöl, Spiköl, Terpinylazetat, Glycerinazetat, Äthylsuccinat, Äthylloxalat, Äthyltartrat, Äthylcitrat, Rosmarinöl, Benzoesäure, Salizylsäure, Kokosäther, Phthalsäureester, Spiritus und Petroleum.

Spiköl. *Oleum Spicae*.

Das Spiköl wird in Südfrankreich und zuweilen auch in Dalmatien aus der dem Lavendel verwandten Spikpflanze (*Lavandula Spica* DC.; *L. latifolia* Vill.) gewonnen. Es findet in der Seifenfabrikation und bei der Herstellung anderer Toiletteartikel und hygienischer Präparate Verwendung, hat aber nicht die wertvollen Eigenschaften des Lavendelöls. Spiköl ist eine gelbliche, im Geruch an Lavendel und Rosmarin erinnernde Flüssigkeit. d_{15}^0 0,905 bis 0,9176; α_D — 2° 20' bis + 6° 44' (gewöhnlich rechts); α_D der ersten 10 % des Destillats bis + 10° 40'; Esterzahl

3 bis 21; löslich in 1,5 bis 2,5 Teilen 70%igen Alkohols. Die Bestandteile sind: d-Kampfer, d-Camphen, l-Linalool, d-Borneol und vermutlich auch Terpeneol. Am häufigsten wird Spiköl mit Terpentinöl verfälscht, auch wohl mit Rosmarinöl und spanischem Salbeiöl, die beide schwer nachzuweisen sind.

Salbeiöl. *Oleum Salviae*.

In Dalmatien wird der Salbeistrauch (*Salvia officinalis* L.) im großen auf Öl verarbeitet. Das Öl wird zu Parfümen für Toiletteseife, Zahnseife, Zahnpasten, Haarwässer und Badetabletten empfohlen. Das Dalmatiner Salbeiöl ist eine gelbliche oder grünlichgelbe Flüssigkeit von dem der Salbei eigentümlichen Geruch. d_{15}^0 0,915 bis 0,930; n_D^{20} + 2° 5' bis + 25°; Esterzahl 6 bis 17; Esterzahl nach Azeitylierung 40 bis 60; löslich in 1 bis 2 Teilen 80%igen Alkohols und mehr. Von Bestandteilen sind bis jetzt gefunden worden Salven, α -Pinen, Cineol, d- β -Thujon, l- α -Thujon, d-Borneol und d-Kampfer.

Das spanische Salbeiöl hat einen vom Dalmatiner Destillat abweichenden, rosmarinartigen Geruch und auch sonst etwas andere Eigenschaften. Seine botanische Herkunft ist noch nicht festgestellt.

Muskateller Salbeiöl.

Die Muskateller Salbei (*Salvia Sclarea* L.) wird in Südfrankreich und Deutschland zur Ölgewinnung kultiviert. Das Öl besitzt einen eigentümlichen, feinen Geruch, der nach dem Verdunsten der flüchtigen Anteile sehr an Ambra erinnert. Muskateller Salbeiöl ist eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit; d_{15}^0 0,896 bis 0,960; n_D — 11 bis — 63°; Säurezahl 1 bis 17; Esterzahl 18 bis 206; löslich in 0,5 bis 1,5 Teilen 90%igen Alkohols. Das Öl enthält viel Linalool, sowohl in freiem Zustand als auch als Ester, vermutlich als Azetat.

Pennyroyalöl (Amerikanisches Poleiöl). *Oleum Hedeomae*.

Ein besonders in Amerika zum Parfümieren verschiedener kosmetischer Artikel, u. a. zu Seifenparfümen beliebtes Öl ist das Pennyroyalöl, das dort aus dem Kraut von *Hedeoma pulegioides* (L.) Pers. destilliert wird. Es erinnert in seinen Eigenschaften sehr an Poleiöl. Es ist eine hellgelbe Flüssigkeit von minzartigem, süßlichem Geruch. d_{15}^0 0,925 bis 0,940; n_D + 18 bis + 35°; löslich in 2 Teilen 70%igen Alkohols und mehr. Die Bestandteile des Pennyroyalöls sind: Pulegon, Hedeomol (ein Keton $C_{10}H_{18}O$), l-Menthon, d-Menthon (d-Isomenthon), Ameisensäure, Essigsäure, Isoheptylsäure, Buttersäure, Octylsäure, Decylsäure, Salizylsäure, l- α -Pinen, 1-Methyl-3-cyclohexanon, l-Limonen, Dipenten und ein Sesquiterpenalkohol.

Melissenöl. *Oleum Melissa*.

Das Melissenöl des Handels ist nicht das Destillat der Melisse (*Melissa officinalis* L.), sondern über Melissenkraut destilliertes Zitronenöl, oder Citronellöl resp. eine Citronellölfraktion. Die Ölausbeute aus Melissenkraut ist nämlich so gering, daß sich die Destillation nicht lohnen würde.

Ysopöl. *Oleum Hyssopi*.

Ysop (*Hyssopus officinalis* L.) wird in Deutschland und Südfrankreich zur Ölgewinnung angebaut. Ysopöl ist eine Flüssigkeit von aromatischem, etwas süßlichem Geruch. d_{15}^0 0,927 bis 0,945; n_D — 12 bis — 25°; Esterzahl 3 bis 15; Ester-

zahl nach Azetylierung 37 bis 47; löslich in 0,5 bis 8 Teilen 80%igen Alkohols. Das Öl enthält β -Pinen und etwa 50% l-Pinocamphon. Zur Verfälschung des Ysopöls dient Spiköl.

Majoranöl. Oleum Majoranae.

Das Majoranöl des Handels kommt größtenteils aus Spanien. Es wird aus dem Kraut von *Majorana hortensis* Mch. (*Origanum majorana* L.) destilliert. Die Öle anderer Herkunft unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von dem spanischen Öl. Majoranöl ist eine gelbe oder grünlichgelbe Flüssigkeit von angenehmem, an Cardamomen und Majoran erinnerndem Geruch. Es wird u. a. zu Parfümen für Haaröl und Haarpomade empfohlen. d_{15}^0 0,895 bis 0,910; α_D + 15 bis + 19°; Esterzahl 10 bis 30; löslich in 1 bis 2 Teilen und mehr 80%igen Alkohols. Majoranöl enthält etwa 40% Terpene, hauptsächlich Terpinen, außerdem d- α -Terpineol und Terpinenol-4.

Spanisch-Hopfenöl. Oleum Origan Cretici.

Als Spanisch-Hopfenöl oder Kretisch-Dostenöl kommen die Öle einiger im Mittelmeergebiet einheimischer *Origanum*-Arten in den Handel. Die Öle verschiedener Herkunft unterscheiden sich ziemlich bedeutend durch Eigenschaften und Zusammensetzung. Charakteristisch für die Spanisch-Hopfenöle ist ihr Gehalt an Phenolen. Meistens bestehen die Phenole aus Carvacrol, es kommt aber auch vor, daß sie ganz oder teilweise aus Thymol bestehen. Frisch destilliert sind die Öle hellgelb, allmählich färben sie sich dunkelbraun bis grauschwarz. Man empfiehlt das Öl u. a. zu Parfümen für Toiletteseife, Haaröl, Zahnpasta, Mundwasser und Toiletteessig.

Das Triester Öl (d_{15}^0 0,94 bis 0,98; löslich in 2 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols) enthält 60 bis 85% Carvacrol, außerdem Cymol und vielleicht auch Thymol.

Das Smyrnaer Öl (d_{15}^0 0,898 bis 0,960; α_D — 1 bis — 14°) besteht zu 16 bis 74% aus Phenolen (Carvacrol) und 20 bis 50% aus l-Linalool, außerdem aus Cymol, α -Pinen, d-Kampfer und Cedrol (?).

Das cyprische Öl (d_{15}^0 0,962 bis 0,967; α_D + 0° 20'; löslich in 2 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols und mehr) enthält 70 bis 84% Carvacrol, ferner α -Terpinen (?), p-Cymol, Isobuttersäure und ein Phenol $C_{11}H_{16}O_2$.

Das syrische Öl (d_{15}^0 0,930 bis 0,977; α_D — 0° 50' bis + 1° 35'; löslich in 2 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols) enthält 57 bis 74% Phenole (Carvacrol und Thymol) und vielleicht auch Cedrol.

Der Hauptbestandteil vieler Origanumöle, das Carvacrol (Isopropyl-o-kresol $C_{10}H_{14}O$) wird gelegentlich zu kosmetischen Präparaten (Mundwässern) empfohlen, es kommt außer in Origanumölen in verschiedenen anderen ätherischen Ölen vor. Es siedet bei 236 bis 237°; d_{15}^0 etwa 0,98. Carvacrol bildet in frisch destilliertem Zustand ein farbloses, mit der Zeit dunkler werdendes Öl von an Thymol erinnerndem Geruch; es hat desinfizierende Eigenschaften.

Thymianöl. Oleum Thymi.

Das in Frankreich destillierte Thymianöl stammt von *Thymus vulgaris* L.; welche Pflanze das spanische Öl liefert, ist noch nicht bekannt. Verwendung findet das Thymianöl, sowohl das rote als auch das weiße, als Seifenparfüm, sowie bei der Darstellung anderer hygienischer Präparate und Toiletteartikel wie Zahnpasta, Haaröl usw.

Das französische Thymianöl ist eine dunkelrotbraune Flüssigkeit von kräftigem Thymiangeruch. d_{20}^{20} 0,905 bis 0,935; n_D^{20} bis — 4°; löslich in 1 bis 2 Teilen 80%igen Alkohols. Das sogenannte „weiße Thymianöl“ des Handels ist meistens ein nur wenig Thymianöl enthaltendes Terpentinöl.

Das spanische Thymianöl ist oft von dunkelgrüner Farbe. d_{20}^{20} 0,930 bis 0,956; n_D^{20} + 1° 30' bis — 3°; löslich in 2 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols. Zuweilen ähnelt aber das spanische Öl dem französischen.

Französisches Thymianöl enthält 20 bis 40, spanisches 50 bis 74% Phenole, die bei diesem meist aus Carvacrol, bei jenem in der Regel aus Thymol bestehen. Im übrigen hat man im Thymianöl gefunden: Cymol, 1- α -Pinen, Menthen (?), Borneol, Linalool und einen Körper $C_{10}H_{22}O_3$. Thymianöl wird häufig mit Terpentinöl verfälscht. Von größter Wichtigkeit für die Beurteilung des Öls ist die Bestimmung seines Phenolgehalts durch Schütteln mit 5%iger Natronlauge.

Quendelöl. *Oleum Serpylli.*

Das Quendel- oder Feldthymianöl ähnelt in seinen Eigenschaften dem Öl des gewöhnlichen Thymians. Es wird aus dem Kraut von *Thymus Serpyllum* L. destilliert und bildet ein farbloses oder goldgelbes Öl von angenehmem, etwas melissenartigem, an Thymian erinnerndem Geruch. d_{15}^{20} 0,890 bis 0,920; n_D^{20} — 10 bis — 21°. Es enthält Cymol, Carvacrol, Thymol und vermutlich auch Terpene und Sesquiterpene. Das in Frankreich als Quendelöl („Essence de serpolet“) verkaufte Öl besteht in den meisten Fällen aus einem Gemisch von verschiedenen anderen Ölen. Man empfiehlt Quendelöl zu Parfümen für Haaröl, Haarpomade und Toiletteseife.

Poleiöl. *Oleum Menthae Pulegii.*

In Spanien, Südfrankreich, Algerien und der asiatischen Türkei destilliert man aus dem Kraut der Poleiminze (*Mentha Pulegium* L.) das Poleiöl des Handels, das u. a. zum Parfümieren von Seifen Verwendung findet; auch soll es sich zu Parfümen für Haarwässer eignen. Poleiöl ist eine gelbe bis rötlichgelbe Flüssigkeit von aromatischem, minzigem Geruch. d_{15}^{20} 0,930 bis 0,950; n_D^{20} + 15 bis + 25°; löslich in 1,5 bis 2,5 Teilen 70%igen Alkohols und mehr. Poleiöl enthält 80 bis 94% d-Pulegon; bei ungenügendem Pulegongehalt zeigen die Öle eine zu niedrige Drehung. Die Bestimmung des Pulegons geschieht durch Ausschütteln mit Sulfatlösung. Die übrigen Bestandteile sind: l-Limonen, Dipenten, Menthol, Menthon und Azulen (?). Poleiöl wird zuweilen mit Terpentinöl verfälscht, gelegentlich auch mit Eucalyptusöl.

Pfefferminzöl. *Oleum Menthae Piperitae.*

Im Handel unterscheidet man nach der geographischen Herkunft verschiedene Pfefferminzöle, die zum Teil wesentlich voneinander abweichende Eigenschaften und Zusammensetzung besitzen. Berühmt ist das englische oder Mitcham-Pfefferminzöl, ausgezeichnete Öle werden auch in Sachsen, Frankreich, Italien, Österreich und Amerika destilliert. Das japanische Pfefferminzöl weicht in seinen Eigenschaften sehr von den anderen Ölen ab, es ist durch seinen hohen Gehalt an Menthol von Bedeutung für die Darstellung dieses wichtigen Körpers. Die Stammpflanze des europäischen und amerikanischen Pfefferminzöls ist die Labiate *Mentha piperita* (L. p. p.) Huds. var. *officinalis* Sole, resp. ihre Unterarten und Formen, das japanische Öl stammt von *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briquet. Die Pfefferminzöle finden besonders zur Parfümierung von Mundwässern und Zahnpulvern, Zahnpasten oder Zahnseifen usw. Verwendung sowie auch in der Seifen-

industrie. Pfefferminzöle werden vielfach verfälscht, als Zusätze hat man Essigsäureester des Glycerins, Copaivabalsam, Zedernholzöl, Petroleum, Mineralöl und Kampferöl beobachtet. Für die Beurteilung des Pfefferminzöls ist die Bestimmung der Konstanten unerlässlich, ferner die Ermittlung des Gehalts an freiem und verestertem Menthol, eventuell auch an Menthon.

Amerikanisches Pfefferminzöl. d_{15}^0 0,900 bis 0,915; α_D — 18 bis — 34°; Esterzahl 14 bis 26; löslich in 2,5 bis 5 Teilen 70%igen Alkohols. Das Öl enthält 5 bis 9% verestertes Menthol, Menthylazetat und Menthylvalerianat, 48 bis 63% Gesamtmenthol, 9 bis 25% Menthon und außerdem Azetaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, α -Pinen, Phellandren, Cineol, l-Limonen, ein Lakton $C_{10}H_{16}O_2$, Cadinen, Amylalkohol und Dimethylsulfid.

Japanisches Pfefferminzöl. Das normale japanische Pfefferminzöl ist eine feste, ölgetränkte Kristallmasse; das ursprüngliche Öl (unseparated) kommt nur selten in den Handel, zumeist das Rohmenthol (crystals) und das von diesem getrennte flüssige Öl (oil). Das japanische Pfefferminzöl besitzt einen bitteren Geschmack, infolgedessen eignet es sich nicht für alle Zwecke. Das normale Öl zeigt: d_{24}^0 0,895 bis 0,902; α_D — 29 bis — 42°; Esterzahl 8,5 bis 17; löslich in 2,5 bis 3 Teilen 70%igen Alkohols und mehr; Erstarrungspunkt + 17 bis + 28°. Es enthält 69 bis 91% Gesamtmenthol (d. h. freies und verestertes Menthol), ferner Menthon, ein Sesquiterpen, l-Limonen, d-Äthyl-n-amylcarbinol, Neomenthol, Δ^1 -Menthonon und β , γ -Hexenol als Phenylessigester.

Das allen Pfefferminzölen eigentümliche, auch Pfefferminzkampfer genannte **Menthol** ist ein gesättigter, monozyklischer, sekundärer Terpenalkohol $C_{10}H_{20}O$. Er ist nur selten in ätherischen Ölen gefunden worden. Man verwendet Menthol zu Parfümen für Mundwässer, Zahncreme, Hautsalben, Kopfwässer usw. Er scheidet sich aus dem japanischen Pfefferminzöl, besonders beim Abkühlen, in großen Mengen aus. Aus dem in Japan auf Menthol verarbeiteten Pfefferminzöl werden in Europa mit Hilfe von verfeinerten Arbeitsmethoden nochmals große Mengen Menthol gewonnen. In reinem Zustand bildet Menthol weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 43,5 bis 44,5°; Siedepunkt 212,5° (742 mm); $(\alpha)_{D_{20}}^0$ — 49,35° (in 20%iger alkoholischer Lösung). Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist das beste Kriterium für die Beurteilung der Reinheit des Menthols.

Englisches oder Mitcham-Pfefferminzöl. Das Öl hat folgende Eigenschaften: d_{15}^0 0,901 bis 0,912; n_D^{20} — 21 bis — 33°; Estermenthol 3 bis 21%; Gesamtmenthol 49 bis 68%; Menthon 9 bis 12%; löslich in 2 bis 3,5 Teilen 70%igen Alkohols. Außerdem enthält das Mitcham-Pfefferminzöl Phellandren und vermutlich auch Limonen, Pinen und Cadinen.

Französisches Pfefferminzöl. Das in Südfrankreich destillierte Öl besitzt folgende Eigenschaften: d_{15}^0 0,910 bis 0,927; α_D — 5 bis — 35°; Esterzahl 115, bis 60; löslich in 1 bis 1,5 Teilen 80%igen Alkohols, nur selten löslich in 70%igem Alkohol. Von Bestandteilen hat man nachgewiesen: freies und 4 bis 21% verestertes, 45 bis 70% Gesamtmenthol, Isovaleraldehyd, Isoamylalkohol, l- α -Pinen, Δ^3 -p-Menthen (?), Cineol und d-Menthon.

Italienisches Pfefferminzöl. d_{15}^0 0,909 bis 0,926; α_D — 2° 30' bis — 26° 51'; Esterzahl 10 bis 30; löslich in 3 bis 7 Teilen 70%igen Alkohols. Gesamtmenthol 48 bis 81%; Menthon 12 bis 23%.

Sächsisches (deutsches) Pfefferminzöl. d_{15}^0 0,900 bis 0,915; α_D — 23 bis — 37°; löslich in 2,5 bis 5 Teilen 70%igen Alkohols. Esterzahl 8 bis 59. Gesamtmenthol 44 bis 67%; Menthon 8 bis 21%.

Krauseminzöl. Oleum Menthae Crispae.

Zu Parfümen für Zahnseifen, Zahnpasten, Pomaden und Toiletteseifen wird das besonders in Amerika recht beliebte Krauseminzöl empfohlen. Die Stammpflanze ist eine Varietät von *Mentha spicata* L., und zwar werden in Europa andere Varietäten destilliert als in Amerika. Krauseminzöl bildet eine farblose, gelbliche oder grünlichgelbe Flüssigkeit von dem anhaftenden, unangenehmen Geruch der Krauseminze. Für amerikanisches und deutsches Öl hat man folgende Konstanten ermittelt; d_{15}^0 0,920 bis 0,940; α_D — 34 bis — 52°; Esterzahl 18 bis 36; löslich in 1 bis 1,5 Teilen 80 %igen Alkohols und mehr, die verdünnte Lösung ist opal bis trübe. Der wichtigste Bestandteil des Krauseminzöls ist das l-Carvon, von dem ein gutes Öl 42 bis 60 % enthält; den Gehalt ermittelt man durch Schütteln mit Natriumsulfatlösung. Die übrigen Bestandteile des Krauseminzöls sind l-Limonen, l-Pinen (?), l-Phellandren, Dihydrocuminalkohol, Dihydrocarveolazetat, Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und eine Säure vom Schmelzpunkt 182 bis 184°.

Das russische Krauseminzöl besteht zu 50 bis 60 % aus l-Linalool und enthält ferner Cineol, l-Limonen und l-Carvon. Es scheint von einer anderen *Mentha*-Art herzurühren als die übrigen Krauseminzöle des Handels.

Patchouliöl. Oleum Foliorum Patchouli.

Das Patchouliöl wird aus den Blättern verschiedener in den Tropen wachsenden *Pogostemon*- und *Microtaena*-Arten gewonnen. Die Hauptmenge des Handelsöls wird in Europa aus getrocknetem Patchoulikraut destilliert. In Europa aus trockenem Singapur-Kraut erhaltenes Öl ist eine gelbliche bis dunkelbraune, dicke Flüssigkeit von außerordentlich anhaftendem, aufdringlichem Geruch. Es findet in der Seifenparfümierung Anwendung und wird auch zu Parfümen für andere kosmetische Erzeugnisse empfohlen, u. a. zu Parfüm für Hautpuder. d_{15}^0 0,966 bis 0,995; α_D — 50 bis — 68°; Säurezahl bis 5; Esterzahl 2 bis 12; löslich in 0,5 bis 1,5 Teilen 90 %igen Alkohols, manchmal aber auch erst in 4 bis 6 Teilen. Die aus Java und Singapur eingeführten Öle besitzen zumeist abweichende Eigenschaften. Der Geruchsträger des Patchouliöls ist noch nicht bekannt. Bisher sind in dem Öl nachgewiesen worden: der geruchlose Patchoulialkohol (ein Sesquiterpenalkohol; Patchoulikampfer), Benzaldehyd, Eugenol, Zimtaldehyd, Sesquiterpene, Azulen und andere, noch nicht näher charakterisierte Bestandteile. Von Verfälschungen des Patchouliöls hat man u. a. Phthalsäureester gefunden.

Basilicumöl. Oleum Basilici.

Das gewöhnliche Basilicumöl des Handels wird in Deutschland, Frankreich, Spanien und Algerien durch Destillation von Basilicumkraut (von *Ocimum Basilicum* L.) und seinen Varietäten dargestellt. Eine andere Handelssorte ist das auf Réunion gewonnene Basilicumöl, dessen Stammpflanze unbekannt ist. Die Stammpflanze des Réunion-Basilicumöls ist unbekannt. Die Basilicumöle anderer Herkunft sind für den Handel von geringer Bedeutung. Es findet u. a. zu Seifenparfümen Verwendung. Das deutsche und französische Basilicumöl des Handels ist eine gelbliche Flüssigkeit von aromatischem, durchdringendem, an Estragon erinnerndem Geruch. α_{D15}^0 0,904 bis 0,930; α_D — 6 bis — 22°; Esterzahl 1 bis 12; löslich in 1 bis 2 Teilen 80 %igen Alkohols und mehr. Das Réunionöl löst sich meist erst in 3 bis 7 Teilen 90 %igen Alkohols und hat d_{15}^0 0,945 bis 0,987; $\alpha_D + 0^\circ 22'$ bis $+ 12^\circ$; Esterzahl 9 bis 22. Im Basilicumöl hat man nachgewiesen:

Methylchavicol, Linalool, Cineol, d- α -Pinen, d-Kampfer, Ocimen und Eugenol. Es bleibt zu berücksichtigen, daß sich die Basilicumöle verschiedener geographischer Herkunft durch Eigenschaften und Zusammensetzung unterscheiden.

Familie: Compositae.

Parakressenöl.

Der Vollständigkeit wegen sei hier das Parakressenöl (von *Spilanthes oleracea* Jacq.) erwähnt, das gelegentlich zu Parfümen für Zahnpasta empfohlen worden ist. Es hat einen scharfen Geschmack und besteht im wesentlichen aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$, dem Spilanthen. Das Öl zeigt $d_{20} 0,847$ und $n_D + 1,85^\circ$.

Rainfarnöl. Oleum Tanaceti.

Aus blühendem Rainfarnkraut (*Tanacetum vulgare* L.) gewinnt man 0,1 bis 0,2% gelbliches Öl, das sich unter dem Einfluß von Licht und Luft bräunt. Die Pflanze wird besonders in Amerika angebaut, die Destillation findet auch in Europa statt. Die Kennzahlen des Öls sind etwa folgende: $d_{15}^\circ 0,925$ bis $0,940$; $n_D + 24$ bis $+ 34^\circ$; es löst sich in 2 bis 4 Teilen 70%igen Alkohols. Der größte Teil des Öls besteht aus β -Thujon (Tanaceton). Ferner enthält das Öl Borneol, l-Kampfer und Terpene.

Römisch Kamillenöl. Oleum Chamomillae Romanae.

Aus der Römisch-Kamille (*Anthemis nobilis* L.) wird hauptsächlich in England ein Öl destilliert, das zum Parfümieren kosmetischer Erzeugnisse beschränkte Verwendung findet. Frisch destilliert hat Römisch-Kamillenöl eine hellblaue Farbe, die allmählich in grün bis braungelb übergeht. $d_{15}^\circ 0,905$ bis $0,918$; $n_D - 2^\circ 30'$ bis $+ 3^\circ$; Säurezahl 1,5 bis 14; Esterzahl 214 bis 317; löslich in 6 bis 10 Teilen 70%igen Alkohols. Das Öl enthält Angelicasäurebutyl- und isoamylester, ferner Ester der Isobuttersäure, veresterte Methacrylsäure, Anthemol, Methyläthylpropylalkohol und Azulen.

Schafgarbenöl.

Die Blüten der Schafgarbe (*Achillea Millefolium* L.) liefern bei der Destillation mit Wasserdampf ein dunkelblaues Öl von aromatischem, kampferartigem Geruch. $d_{15}^\circ 0,900$ bis $0,925$. Es löst sich in 0,5 bis 1 Teil 90%igen Alkohols, bisweilen unter Paraffinabscheidung. Von Bestandteilen sind nur Cineol und Azulen bekannt.

Ivaöl.

Das Ivakraut (*Achillea moschata* L.) enthält ein grünliches bis dunkelblaues Öl von kräftigem, aromatischem Geruch. $d_{15}^\circ 0,928$ bis $0,959$; $n_D - 12^\circ 30'$ bis $- 14^\circ 47'$; Säurezahl 5 bis 21; Esterzahl 18 bis 44; löslich in 1 Teil 80%igen Alkohols und mehr. Von Bestandteilen sind festgestellt: Cineol, Valeraldehyd (?), l-Kampfer und Palmitinsäure.

Estragonöl. Oleum Dracunculi.

Aus blühendem Estragonkraut (*Artemisia Dracunculus* L.) gewinnt man das farblose bis gelbgrüne Estragonöl, eine Flüssigkeit von eigentümlichem, anisartigem Geruch und kräftig aromatischem, nicht süßem Geschmack. $d_{15}^\circ 0,900$ bis $0,945$; $n_D + 2$ bis $+ 9^\circ$; löslich in 6 bis 11 Teilen 80%igen Alkohols. Das Estragonöl

besteht zum größten Teil aus Methylchavicol, die übrigen Bestandteile sind Ocimen (?), Phellandren (?) und p-Methoxyzimtaldehyd.

Wermutöl. *Oleum Absinthii*.

Das aus dem Wermutkraut (*Artemisia Absinthium* L.) destillierte Öl wird zuweilen zu Parfümen für Toiletteseifen und Haarpomaden empfohlen. Die Pflanze wird zu Destillationszwecken in Deutschland und hauptsächlich in Amerika, kaum noch in Frankreich kultiviert. Das Öl bildet eine dunkelgrüne, blaue oder braune Flüssigkeit von starkem Absinthgeruch und bitterem, kratzendem Geschmack. d_{15}^0 etwa 0,9 bis 0,95. Es sind folgende Körper in diesem Öl gefunden worden: Palmitinsäure, Essigsäure, Isovaleriansäure, Phellandren, Thujon, Thujylalkohol, Cadinen, Pinen, Nerol und Azulen (?).

Kamillenöl. *Oleum Chamomillae*.

Die zur Öldestillation verwendeten Kamillen (*Matricaria Chamomilla* L.) stammen aus Ungarn, und zwar sind es die zu pharmazeutischen Zwecken ungeeigneten Blüten, meistens der Kamillengrus. Das Öl wird in der Seifenindustrie verwendet und auch zu Parfümen für Kopfwässer und Haarpomaden empfohlen. Kamillenöl ist eine dicke Flüssigkeit von tiefblauer Farbe, die beim Aufbewahren unter dem Einfluß von Licht und Luft leicht in grün bis braun übergeht. d_{15}^0 0,922 bis 0,956; Säurezahl 9 bis 50; Esterzahl 3 bis 33; selbst in 95 %igem Alkohol ist das Öl meist nur unter Paraffinabscheidung löslich. Über die Zusammensetzung des Kamillenöls ist nur wenig bekannt. Die blaue Farbe wird offenbar durch Azulen verursacht. Nachgewiesen sind in dem Öl: Caprinsäure, Nonylsäure, ein Paraffin, Furfurol und Umbelliferonmethylläther (?). Zur Verfälschung des Kamillenöls findet Zedernöl Verwendung.

Arnicaöl.

Sowohl aus den Blüten als auch aus der Wurzel der Arnicapflanze (*Arnica montana* L.) gewinnt man das ätherische Öl. Das Öl der Blüten bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine rötlichgelbe bis braune, butterartige Masse von stark aromatischem Geruch und Geschmack. d_{30}^0 0,8905 bis 0,9029; Säurezahl 62,6 bis 127,3; Esterzahl 22,7 bis 32,2. In Alkohol ist das Öl sehr schlecht löslich. Das Arnicawurzelöl ist anfangs von hellgelber Farbe und wird mit der Zeit dunkler. Sein Geruch erinnert an Rettich, der Geschmack ist scharf aromatisch. d_{15}^0 0,982 bis 1,00; $\alpha_D + 0^\circ 25'$ bis $- 2^\circ$; Säurezahl 4 bis 10; Esterzahl 60 bis 100; löslich in 7 bis 12 Teilen 80 %igen Alkohols, manchmal mit Trübung. Es enthält Thymohydrochinonmethylläther, Phlorolmethylläther und Isobuttersäurephlorylester. Arnicaöl wird empfohlen zu Parfümen für Zahnpasten, Haaröle und Haarwässer.

Costuswurzelöl.

Aus der Costuswurzel, d. h. der Wurzel der im Himalayagebirge einheimischen Costuspflanze (*Saussurea Lappa* Clarke; *Aplotaxis Lappa* Dec.) destilliert man ein Öl von höchst eigentümlichem Geruch, das viel in der Parfümerie verwendet und gelegentlich auch zu Parfümen für kosmetische Erzeugnisse, z. B. zu Hautpuder empfohlen wird. Es ist dickflüssig und von hellgelber bis brauner Farbe. d_{15}^0 0,940 bis 1,009; $\alpha_D + 13$ bis $+ 26^\circ$; Säurezahl 8 bis 24; Esterzahl 55 bis 110; Esterzahl nach Azetylierung 105 bis 162. Von Bestandteilen sind gefunden worden: Camphen, Phellandren, α - und β -Costen, Aplotaxen, Costol, Dihydrocostuslaktone und Costussäure.

Literatur.

- Gildemeister, E. und F. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. Gildemeister, 3 Bde. Miltitz bei Leipzig, 1910, 1913 und 1916.
- Semmler, F. W., Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. 4 Bde. Leipzig, 1906 und 1907.
- Wallach, O., Terpene und Campher. Leipzig 1914.
- Knoll, R., Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung. Halle a. S. 1908.
- Simon, O., Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe. Halle a. S. 1908.
- Charabot, E., J. Dupont et L. Gillet, Les huiles essentielles. Paris 1899.
- Parry, E. J., The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes. 3. Aufl. London 1918.
- Berichte der Firma Schimmel & Co.
- Berichte der Firma Roure-Bertrand Fils.
- Rochussen, F., Ätherische Öle und Riechstoffe. Göschen.
- Rohden, C., Die officinellen ätherischen Öle und Balsame.
- Leimbach, R., Die ätherischen Öle.

Kapitel 10.

Synthetische Riechstoffe.

Von Dr. Georg Cohn-Berlin.

Definition.

Unter Riechstoffen seien im folgenden chemisch einheitliche, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige organische Verbindungen verstanden, welche vermöge ihres Geruchs einer Anwendung im Haushalt des Menschen fähig sind. Ätherische Öle, Parfüms usw. sind als Gemische von Riechstoffen aufzufassen. Man muß scharf zwischen riechenden Körpern und Riechstoffen unterscheiden, genau wie zwischen gefärbten Verbindungen und Farbstoffen. Alkohol, Benzol, Anilin riechen zwar, sind aber keine Riechstoffe, weil ihr Geruch sie nicht zu einer praktischen Verwendung geeignet erscheinen läßt. Auch die Intensität eines Geruchs ist kein charakteristisches Merkmal eines Riechstoffs (Formaldehyd, Acrolein), noch weniger die physische Erregung, die er hervorruft. Ob also ein Geruch von der Mehrzahl der Menschen als angenehm oder unangenehm empfunden wird, tut nichts zur Sache. Kampfer und Senföl müssen gleichermaßen den Riechstoffen zugezählt werden wie Vanillin und Jonon.

Die obige Definition macht es also überflüssig, einfache Riechstoffe, d. h. chemisch einheitliche Verbindungen von komplexen Riechstoffen, d. h. ätherische Öle usw. zu unterscheiden.

Synthetisch oder durch Synthese gewonnen nennt man bekanntlich Verbindungen, deren lückenloser Aufbau aus den Elementen gelungen ist (komplette Synthese). Fehlt ein Glied in der Reihe der zum Aufbau erforderlichen Operationen, so liegt eine partielle Synthese vor. Nicht erforderlich ist aber, daß die Darstellung in der Praxis wirklich rein synthetisch erfolgt. So kann z. B. der Kampfer auf kompliziertem Wege aus den Elementen erhalten werden. Technisch wählt man aber als Ausgangsmaterial stets das billige und leicht zugängliche Terpentinöl (Pinen), dessen Synthese bislang noch aussteht. Man stellt also die Verbindung praktisch zwar künstlich, aber nicht synthetisch dar.

Es ist ein Mißbrauch des Wortes, wenn man Mischungen von Riechstoffen, wie z. B. die „künstlichen ätherischen Öle“, die seit einer Reihe von Jahren in den Handel kommen, als „synthetisch“ bezeichnet.

Geschichtliches.

Während die Verwendung von Riechstoffen bis in das Altertum zurückgeht und bei Ägyptern und Hebräern, bei Griechen und namentlich Römern eine kulturell äußerst wichtige Rolle spielt, ist ihre Synthese eine Errungenschaft der modernen

Chemie. Zu den ältesten synthetischen Riechstoffen gehören der Benzaldehyd (Bittermandelöl), das Methylsalizylat (Wintergrünöl), Nitrobenzol (Mirbanessenz), Allylsenöl und eine Anzahl von Estern aliphatischer Säuren (Äpfelöl, Birnöl und andere sog. Fruchtäther). Mit dem Aufblühen der Farbenindustrie entwickelte sich dann auch die Riechstoffindustrie. Zuerst war naturgemäß das Bestreben vorherrschend, die in der Natur vorkommenden Riechstoffe (Vanillin, Cumarin) künstlich darzustellen. Erst später gelangte man dazu, Riechstoffe zu synthetisieren, die von Pflanze und Tier nicht geliefert werden. Die erzielten Erfolge sind nur zum kleinen Teil dem Zufall zu verdanken (künstlicher Moschus, β -Naphtholäther); zum allergrößten Teil sind sie Resultate zielbewußter, wissenschaftlicher Forschung. Letzterer entstammen namentlich die epochemachenden Arbeiten F. Tiemanns, der als der Vater der synthetischen Riechstoffchemie anzusehen ist. Er fand 1876 die Darstellung des Vanillins aus Eugenol, 1893 (mit Krüger zusammen) die des Jonons (Veilchenaromas) aus Citral, nachdem er die Konstitution des natürlichen Veilchenaromas, des Ions, aufgeklärt hatte. Er hat in einer Fülle von Arbeiten unsere Kenntnisse von der Konstitution zahlreicher Riechstoffe (Vanillin, Cumarin, Eugenol, Geraniol, Citral, Kampfer u. v. a.) wesentlich erweitert. Die Erfindungen Tiemanns wurden frühzeitig von der Firma Haarmann u. Reimer ausgenutzt, welche 1876 Vanillin, 1879 Cumarin und Heliotropin, 1893 Jonon in den Handel brachte. Naturgemäß ist die Erforschung der Konstitution die Vorbedingung der Synthese. O. Wallach war es, der planmäßig (seit 1884) die Bestandteile der ätherischen Öle erforschte, zu ihrer Identifizierung geeignete Derivate darstellte und zahlreiche Übergänge der isolierten Verbindungen ineinander auffand, Arbeiten, welche, bis in die Gegenwart reichend, von äußerst befruchtendem Einfluß auf die synthetische Tätigkeit waren. Baeyer, Semmler, Harries u. v. a. setzten diese Forschungen mit glücklichstem Erfolge fort. Es würde bei weitem zu viel Raum beanspruchen, wollte man im einzelnen den Anteil der verschiedenen Forscher an der Aufklärung der Konstitution, an der künstlichen und synthetischen Darstellung auch nur der wichtigsten Riechstoffe würdigen. Cumarin wurde 1879 von Perkin (B. 8, 1599; vgl. Tiemann und Reimer, B. 9, 423, 824) synthetisch aus Salizylaldehyd erhalten. Terpeneol wurde gegen Ende der 80er Jahre in größerem Umfang hergestellt. Der Kampfer wurde 1909 von Komppa (A. 368, 126; 370, 209) rein synthetisch dargestellt, während das durch partielle Synthese aus Pinen gewonnene technische Produkt schon seit 1902 im Handel ist (Schering). Synthetischer Zimtaldehyd (Peine, B. 17, 2117) wird seit 1896 von Schimmel u. Co. fabriziert. Synthetischer Moschus, der mit dem Naturprodukt nur den Geruch gemein hat, wurde von Baur (B. 24, 2832; 31, 1344; 32, 3647) 1891 erfunden und zuerst von den Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse im großen gewonnen. Anthranilsäuremethylester, von Walbaum 1895 im Neroliöl entdeckt, wurde zuerst von E. und H. Erdmann (DRP. 110386, 113942, 120120) auf dem üblichen Wege durch Veresterung von Anthranilsäure erhalten.

Die Industrie der künstlichen Riechstoffe ist dank dem Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Technik in Deutschland zur höchsten Blüte gelangt. Unter den Firmen, die größten Anteil an dieser Entwicklung haben, sind in erster Linie Haarmann u. Reimer und Schimmel u. Co. zu nennen, weiter dann Heine u. Co., Heinrich Hänsel u. v. a.

Ausgangsmaterialien.

Die Rohmaterialien der Riechstofffabrikation entstammen mannigfachsten Quellen. Zu den einfachsten Grundstoffen, deren Behandlung nicht in den Rahmen

dieses Aufsatzes fällt, gehören die Alkohole, Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, die namentlich zur Gewinnung von Estern Verwendung finden und weiterhin zur Darstellung von Derivaten, z. B. Halogenalkylen und Dimethylsulfat, mittels deren man Alkylgruppen in Phenole (Kresole, Eugenol, Isoeugenol, β -Naphthol) und Aminoverbindungen (Anthranielsäure) einführt. Alkohol ist ferner zum Umkristallisieren vieler Riechstoffe unentbehrlich. Von den Säuren der Fettreihe spielt die Ameisensäure, durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumhydroxyd usw. großtechnisch gewonnen, als Esterkomponente eine gewisse Rolle. Von fundamentalster Wichtigkeit ist aber die Essigsäure, erhalten durch Destillation von Holz, durch Gärung von Alkohol oder Oxydation von Azetaldehyd. Sie ist nicht nur ein Bestandteil zahlreicher wertvoller Ester, sondern wird auch zur Fabrikation von Zimtsäure, Cumarin, Phenylazetaldehyd, ω -Brom- und Chlorstyrol, Azetophenon, p-Methoxyazetophenon, Ketonmoschus, künstlichem Kampfer usw. gebraucht, häufig in Form von Essigsäureanhydrid oder Azetylchlorid. Buttersäure, aus Traubenzucker durch Vergärung mittels Spaltpilzen gewonnen, und Isovaleriansäure, durch Oxydation von Gärungsamylalkohol dargestellt, dienen zur Gewinnung von Estern, während die dem Kokosfett entstammende Caprylsäure, sowie Caprinsäure die Ausgangsstoffe sind, von denen man zu den entsprechenden Aldehyden (Oktyl- bzw. Nonylaldehyd) gelangt. Von aliphatischen Ketonen sei nur das Azeton, durch pyrogene Zersetzung von Kaliumazetat erhalten, erwähnt. Es ist eine Komponente des Veilchenriechstoffs (Jonon). Durch Holzdestillation direkt erzeugt man Methylalkohol, Essigsäure, Allylalkohol (für Senföl) und Guajakol (für Vanillin).

Als wichtigste Rohmaterialien der synthetischen Riechstoffe sind aber die ätherischen Öle und der Steinkohlenteer zu betrachten.

Aus den ätherischen Ölen wird, wie im Kapitel 9 auseinandergesetzt wurde, durch physikalische oder chemische Methoden, eine sehr beträchtliche Menge chemischer Individuen isoliert, die, zumeist selbst bekannte Riechstoffe darstellend, in partieller Synthese zu Kunstprodukten der Riechstoffindustrie verarbeitet werden. So liefert Pinen (Terpentinöl) den künstlichen Kampfer, das dem Flieder ähnlich duftende Terpeneol, ferner das Isoborneolazetat (Coniferenduft), Eugenol (aus Nelkenöl) das Vanillin, Eugenolmethyläther und Isoeugenolmethyläther; Safrol (aus Kampferöl) gibt Heliotropin, das seinerseits in Vanillin übergeführt werden kann, Anethol (aus Anis- und Fenchelöl) den Anisaldehyd und Anissäure (für ihre Ester), Citral (aus Lemongrasöl) das Jonon. Geraniol (aus Citronellöl, Geraniumöl u. a.) sowie Linalool (aus Linaloeöl) und Citronellol (aus Citronellöl) werden zur Gewinnung ihrer Ester, namentlich der Azetate benutzt. Aus Kampfer erhält man durch Reduktion Borneol, aus Storax durch Verseifung Zimtalkohol.

Der Steinkohlenteer ist eine unerschöpfliche Quelle von Ausgangsstoffen der Riechstofffabrikation. Einige seiner, der Farbstoffindustrie dienenden Produkte, das Nitrobenzol und der Benzaldehyd, werden unmittelbar auch als Riechstoffe verwendet. Indol, ein Bestandteil mancher künstlichen ätherischen Öle, wird direkt aus gewissen Teerdestillaten isoliert. Im übrigen aber muß man die Teerprodukte erst vielfachen Umwandlungen unterwerfen, um zu den Riechstoffen zu gelangen.

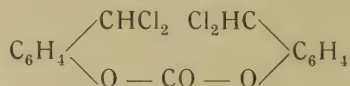
Benzol, dessen Hauptmenge jetzt als Nebenprodukt der Kokereien abfällt, ist außer für Nitrobenzol das Ausgangsmaterial für Azetophenon und Diphenylmethan. Es wird in Form von Chlorbenzol und Brombenzol auf Phenyläthylalkohol, Phenyläther, Phenyltolyläther verarbeitet. Es wird durch Verschmelzen seiner Sulfosäure mit Ätznatron in synthetisches Phenol übergeführt, das seinerseits das Rohmaterial wichtigster Riechstoffe darstellt (s. u.)

Toluol gibt durch Kondensation mit Isobutylchlorid das Pseudobutyltoluol, die Muttersubstanz des künstlichen Moschus, durch Oxydation die Benzoesäure, deren Ester (Methylester = Niobeöl) geschätzte Aromatika darstellen, durch Chlorierung das Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ und Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Ersteres wird in Bittermandelöl (Benzaldehyd) übergeführt, das weiterhin durch Kondensation mit Azetaldehyd künstlichen Zimtaldehyd, durch Kondensation mit Essigsäure die Zimtsäure (für wohlriechende Ester, für Phenylazetaldehyd, für Chlor- und Bromstyrol, Styracin, Phenylpropylalkohol) und durch innere Kondensation Benzylbenzoat liefert. Letzteres wird durch Umsetzung mit essigsauren, benzoesauren und zimtsauren Salzen in die Benzylester der betreffenden Säuren verwandelt, durch Verseifung in Benzylalkohol, durch Kondensation mit Benzol in das nach Geranien duftende, wenig verwendete Diphenylmethan, durch Umsetzung mit Cyankalium in Benzylcyanid, aus dem man direkt oder indirekt die angenehm riechenden Ester der Phenylessigsäure gewinnt.

m-Xylol ist nach Umwandlung in Pseudobutylxylol ein Ausgangsstoff für nach Moschus riechende Nitroderivate (Trinitropseudobutylxylol, Cyanidmoschus u. a.).

Phenol wird großtechnisch in Salizylsäure übergeführt, deren Methylester (Wintergrünöl), Äthyl- und Isoamylester (Orchidee) wichtigste Riechstoffe darstellen. Durch Behandlung mit Chloroform und Alkali erhält man aus Phenol Salizylaldehyd, die Muttersubstanz des Cumarins (Waldmeisteraromas) und p-Oxybenzaldehyd, der durch Methylierung in Anisaldehyd übergeht. Durch anderweitige Umformung des Phenols (über o-Nitrophenol und o-Anisidin) gelangt man zu synthetischem Guajakol (für Vanillin), durch Kondensation mit Halogenbenzol zu Diphenyläther, durch Methylierung zum Anisol (für p-Anisylmethylketon). Es kann ferner zur Gewinnung von p-Oxybenzoesäure dienen, die leicht in Anissäureester übergeführt werden kann.

Alle drei Kresole dienen der Riechstofffabrikation. Die o-Verbindung liefert bei der Chlorierung ihres Kohlensäureesters ein Tetrachlorid



das bei der Verseifung Salizylaldehyd gibt, durch Umsetzung mit Azetaten usw. Cumarin. Durch analoge Umformung gelangt man vom p-Kresol zum p-Oxybenzaldehyd (für Anisaldehyd). p-Kresol gibt weiter durch Methylierung seinen öfters als Riechstoff benutzten Methyläther. m-Kresol schließlich ist ein Rohstoff für die Erzeugung gewisser Moschusarten.

Naphthalin ist ein großtechnisches Ausgangsmaterial für β -Naphthol, dessen Methyl- und Äthyläther bekannte Riechstoffe des Handels sind (Nerolin, Bromelia) und der Anthranilsäure, deren Methylester feinsten, an Orangeblütenduft erinnernden Geruch zeigt. Auch die durch Methylierung der Anthranilsäure leicht erhältliche Methylantranilsäure gibt einen wohlriechenden Methylester. Durch Kondensation von Anthranilsäure mit Chloressigsäure wird im großen Phenylglycino-carbonsäure erzeugt, aus der man durch Alkalischmelze unter geeigneten Bedingungen Indol gewinnt.

Übersicht der künstlichen Riechstoffe.

Im folgenden geben wir eine Übersicht der künstlichen Riechstoffe, die wir nach ihrem chemischen Charakter in Gruppen ordnen. Wir verzeichnen in gedrängter Kürze den wissenschaftlichen Namen, den Handelsnamen, die Formel,

den Geruch, natürliches Vorkommen, die physikalischen Konstanten wie Schmelzpunkt F , Siedepunkt K_p , Spezifisches Gewicht D , Brechungsvermögen für Natriumlicht bei einer bestimmten Temperatur, z. B. n_D^{20} , ev. das Drehungsvermögen α , die Löslichkeit, weiter die künstliche Darstellung und wichtigste Literatur, soweit beides nicht im nächsten Abschnitt noch genauer berührt wird. Die Übersicht wird also den Leser mit dem Charakter der Riechstoffe vertraut machen, soweit es für den Zweck des Buches erforderlich erscheint. Über das Vorkommen findet man eingehendere Angaben im Kap. 2, 3, 4. Bei der Angabe der physikalischen Daten mußte natürlich eine gewisse Auswahl getroffen werden, da die Literaturangaben vielfach differieren. Durch die Wahl des Druckes wurde die verschiedene Wichtigkeit der Verbindungen angedeutet. In die Übersicht wurden auch einige synthetische Substanzen aufgenommen, die, ohne eigentliche Riechstoffqualität zu haben, doch vielfache Verwendung in der Riechstoffindustrie finden, z. B. als Lösungsmittel oder als Fixiermittel, d. h. um das Verdampfen leichtflüchtiger Riechstoffe zu verzögern. Dagegen fehlen alle diejenigen Riechstoffe, welche, wenn auch synthetisch auf kompliziertem Wege erhältlich, in praxi ausschließlich aus ätherischen Ölen usw. isoliert werden (Geraniol, Linalool, Nerol, Menthol, Cineol, Citral, Citronellal, Carvon, Pulegon, Iron u. a. m.), sowie diejenigen Riechstoffe, welche wie die sog. Fruchtäther ausschließlich ihres Geschmacks wegen (in der Likör- und Bonbonfabrikation) Verwendung finden.

1. Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe.

Diphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Riecht nach Orangen. F : $26-27^\circ$; K_p : $261-262^\circ$; D_{14}^{14} : 1,0126. Leicht löslich in Alkohol. Darstellung: durch Einwirkung von Benzol auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Friedel, Balsohn, Bl. [2] 33, 337) oder Aluminium und Salzsäuregas (Radziewanowski, B. 28, 1136) oder Phosphorpentoxyd (Lecher, DRP. 281802).

(ω) 1²-Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot CH : CHCl$. Riecht nach Hyazinthen. K_p : $199-199,2^\circ$; $K_{p_{17,5}}$: 89° ; D_{14}^{14} : 1,1122; n_D : 1,5808—1,5736. Darstellung: durch Erwärmen von Zimtsäuredichlorid (Phenylchlorpropionsäure) mit Sodalösung (Biltz, A. 296, 266).

(ω) 1²-Bromstyrol, $C_6H_5 \cdot CH : CHBr$. Riecht intensiv süßlich nach Hyazinthen. F : 7° ; K_p : $218-220^\circ$; $K_{p_{20}}$: 108° ; D_0^0 : 1,4482; D_{28}^{28} : 1,39. Darstellung: durch Kochen von Zimtsäuredibromid (Phenylidibrompropionsäure) mit Sodalösung (Nef, A. 308, 267).

2. Alkohole.

n-Oktylalkohol, $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot OH$. Frei bzw. als Ester im Pastinaköl, Bärenklauöl, Wurmfaröl. F : $-17,9^\circ$; $K_{p_{75,2}}$: $196-197^\circ$; $K_{p_{17}}$: 96° ; D^{16} : 0,8278. Darstellung: durch Reduktion von Caprylsäuremethylester mit Natrium in siedendem Alkohol (Bouveault, Blanc. C. r. 136, 1677; Bl. [3] 31, 673; DRP. 164292).

Caprylalkohol, Methylhexylcarbinol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. $K_{p_{7,2}}$: $179-179,2^\circ$; $K_{p_{10,1}}$: $75,5^\circ$; D_{20}^{20} : 0,8193. Darstellung: durch schnelle Destillation von Rizinusölseife mit Ätzalkalien (Bouis, A. 80, 304; 92, 395; Freund, Schönfeld, B. 24, 3352).

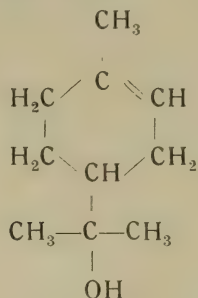
n-Nonylalkohol, $CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot OH$. Riecht rosenartig, dem Citronellol ähnlich. Vorkommen als Caprylsäureester im süßen Pomeranzenöl. K_p : $213,5^\circ$; $K_{p_{12}}$: $98-101^\circ$; D^{15} : 0,840; D_{20}^{20} : 0,8346; n_D^{15} : 1,43582. Darstellung: aus Pelargonensäureäthylester durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (Bouveault, Blanc, Bl. [3] 31, 674; DRP. 164294).

n-Decylalkohol, $CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot OH$. F : 7° ; $K_{p_{7,0}}$: 231° ; $K_{p_{15}}$: 119° ; D_{24}^{24} : 0,8297. Darstellung: aus Caprinsäuremethylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Bouveault, Blanc, C. r. 137, 61; Bl. [3] 31, 674; DRP. 164294).

Citronellol, Gemisch von 2,6-Dimethyl-okten-(2)-ol-(8) $(CH_3)_2C : CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und 2,6-Dimethyl-okten-(1)-ol-(8) $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. In rechtsdrehender, linksdrehen-

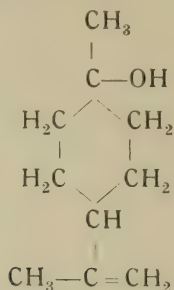
der und inaktiver Form bekannt. l-Citronellol riecht fein und süß rosenartig; d-Citronellol ist weniger wohlriechend. $K_{p_{755}}$: $221,5^{\circ}$; $K_{p_{17}}$: $117-118^{\circ}$; $D_{17,5}^{17,5}$: $0,8565$; n_D : $1,45659$; $\alpha_D^{17,5}$: $+4^{\circ}$ bzw. $-4^{\circ} 20'$. Löslich in ca. 14 Vol. 50 %igem Alkohol und in 3—4 Vol. 60 %igem Alkohol. Darstellung: aus Geraniol durch Erhitzen mit Natrium (Hesse, DRP. 256716), aus Citronellal durch Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol-Eisessig (Dodge, Am. **11**, 463; Tiemann, Schmidt, B. **29**, 906, 922).

α -Terpineol, Δ^1 -p-Menthenol-(8).



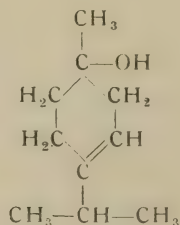
In rechtsdrehender (Dextrol), linksdrehender (Lävol) und inaktiver Form bekannt. Hat charakteristischen Fliedergeruch. d-Terpineol findet sich im Malabar-Cardamomenöl, süßen Pomeranzenöl, Petitgrainöl, Neroliöl, mexikanischen Linaloeöl, Liebstockwurzöl, l-Terpineol im Limettöl, Niauliöl, Linaloeöl u. a., dl-Terpineol im Cajeputöl u. a. F: 35 bis 36° ; $K_{p_{760}}$: $217-218^{\circ}$; $K_{p_{10}}$: $104-105^{\circ}$; D^{15} : $0,939$; n_D^{20} : $1,48084$; $[\alpha]_D$: $+95^{\circ} 9'$ bis $-117,5^{\circ}$. Darstellung: durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure auf Limonen (Lafont, A. ch. [6] **15**, 153; Bouchardat, Lafont, A. ch. [6] **9**, 513; C. r. **102**, 1556) oder Pinen (Ertschikowsky, J. r. **28**, 132) entstehen die Essigsäureester des Terpeneols, die man verseift; aus Terpeninöl mit 62 %iger Toluolsulfosäure (Terpinwerk G. m. b. H., Ürdingen; DRP. 223795).

β -Terpineol, $\Delta^{8(9)}$ -p-Menthenol-(1).



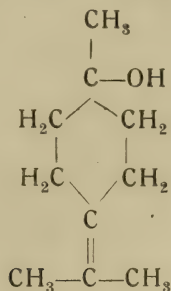
Nadeln. F: $32-33^{\circ}$; $K_{p_{752}}$: 209 bis 210° ; $K_{p_{10}}$ 90° ; D^{15} : $0,923$; n_D^{20} : $1,47470$. Darstellung: aus Handelsterpineol (s. u.) durch Fraktionierung (Stephan, Helle, B. **35**, 2147).

Terpinenol-(1).



Riecht wie Terpineol. Kp: 208—210°; D^{18} : 0,9265; n_D^{18} : 1,4781. Darstellung: aus Δ^2 -Isopropylcyklohexenon mit Methylmagnesiumjodid (Wallach, A. 362, 280).

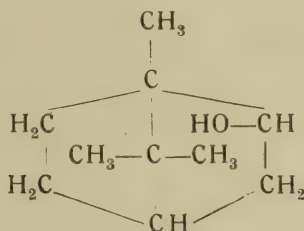
γ -Terpineol, $\Delta^{4(8)}$ -p-Menthenol-(1).



Hat angenehmen Fliedergeruch. Prismen. F: 69—70°. Darstellung: aus Terpin durch Erhitzen mit Oxalsäure oder Phosphorsäure (Baeyer, B. 27, 815).

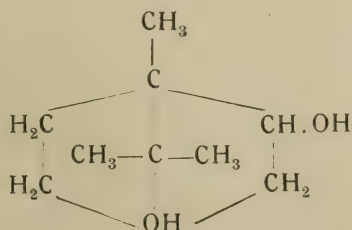
Terpineol des Handels, Gemisch von α -Terpineol, β -Terpineol und Terpinenol-(1). Hat milden Fliedergeruch. Kp: 218—219°; D^{15} : 0,937—0,938; n_D^{20} : 1,481—1,484; α_D : $\pm 0^\circ$. Löslich in 3—5 Vol. 60%igem Alkohol. Darstellung: aus Terpinhydrat durch Kochen mit 20%iger Phosphorsäurelösung (Wallach, A. 230, 264) oder 1%iger Schwefelsäure (Bouchardat, Voiry, Bl. [2] 47, 870; A. ch. [6] 11, 562).

Borneol.



Geruch an Kampfer und Ambra erinnernd. d-Borneol findet sich im Öl von *Dryobalanops camphora*, l-Borneol im Öl von *Blumea balsamifera*. Blättchen oder Tafeln. F: 203—204°; Kp: 212°, D: 1,011 (d-Borneol), 1,02 (l-Borneol); $[\alpha]_D$: + 37,63° bzw. — 37,74°. Darstellung: aus d- oder l-Kampfer durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Wallach, A. 230, 225; vgl. Brühl, B. 24, 3384); aus Isoborneol (s. u.) durch Erhitzen mit Natrium in Toluol (Schmitz u. Co., DRP. 212908); aus Bornylmagnesiumchlorid durch Oxydation und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Säure (Hesse, B. 39, 1147; DRP. 182943, 193177, 200915).

Isoborneol.



Dünne Blättchen. F: 212°. Darstellung: aus Camphen durch Erwärmen mit Eisessig und 50%iger Schwefelsäure und Verseifung des entstandenen Esters

(Bertram, Walbaum, J. pr. [2] **49**, 1) oder durch Digerieren mit 65 %iger Toluol-sulfosäurelösung bei 18—20° (Terpinwerk G. m. b. H., Ürdingen, DRP. 223795).

Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$. Geruch schwach aromatisch. Vorkommen im Tuberosenöl, Ylang-Ylangöl, Jasminöl. Kp_{760} : 204,7°; Kp_{10} : 92,6°; D^{15} : 1,05; n_D^{20} : ca. 1,534. Löslich in ca. 35 Vol. Wasser, in 1,5 Vol. 50 %igem Alkohol. Darstellung: durch Kochen von Benzylchlorid mit Pottaschelösung (Meunier, Bl. [2] **38**, 159), durch Verseifung von Benzylazetat (s. d.) (Cannizzaro, A. **96**, 246; Seelig, J. pr. [2] **39**, 167).

Phenyläthylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Geruch äußerst milde und schwach. Vorkommen im Rosenöl und Neroliöl. Kp_{750} : 220—222°; Kp_{12} : ca. 104°; D^{15} : 1,0242; n_D^{20} : 1,53212. Löslich in ca. 60 T. Wasser, in 2 T. 50 %igem Alkohol. Darstellung: aus Phenyllessigsäureester (s. d.) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Bouveault, Blanc, C. r. **136**, 1676; **137**, 60; DRP. 164294); aus Phenylmagnesiumbromid mit Glykolchlorhydrin (Grignard, DRP. 164883).

Phenylpropylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Geruch schwach, eigenartig, dem des Zimtalkohols etwas ähnlich, an den gewisser Hyazinthenarten erinnernd. Vorkommen als Zimtsäureester in der Sumatrabenzoe, im Storax usw. Kp : 235°; Kp_{12} : 119—120°. Mischbar mit 70 %igem Alkohol, löslich in ca. 3 Vol. 50 %igem Alkohol. Darstellung: durch Reduktion von Zimtsäureester (Bouveault, Blanc, DRP. 164294) oder Zimtalkohol (s. d.) (Rügheimer, A. **172**, 123; Hatton, Hodgkinson, Ch. N. **43**, 1930).

Zimtalkohol, Styron, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Geruch süß, rosenartig; hyazinthartig. Vorkommen als Cinnamat (Styracin) im Storax und Perubalsam, als Azetat im Cassiaöl. Nadeln. F: 33°; Kp_{758} : 257,5°; Kp_5 : 117°; D^{35}_{15} : 1,01—1,03. Löslich in ca. 250 T. Wasser, in 4—5 Vol. 50 %igem Alkohol. Darstellung: durch Verseifen von Styracin (Töl, A. **70**, 3); durch Reduktion von Zimtaldehyddiazetat und Verseifung des entstandenen Zimtalkoholesters (Barbier, Léser, Bl. [3] **33**, 858).

3. Ester und Laktone.

Citronellylformiat, $HCO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$. Kp_{10} : 97—100°; D^{15} : 0,9105; n_D^{20} : 1,45111. Löslich in 12,5 Vol. 70 %igem Alkohol, in 2,5 Vol. 80 %igem Alkohol. Darstellung: aus Citronellol mit wasserfreier Ameisensäure in der Kälte (Tiemann, Schmidt, B. **29**, 907) oder Kochen mit starker Ameisensäure (Walbaum, Stephan, B. **33**, 2307).

Geranylformiat, $HCO \cdot O \cdot CH_2 : CH \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$. Kp_{10-11} : 104—105°; D^{15} : 0,9248; n_D^{20} : 1,46456. Löslich in 10 T. 70 %igem Alkohol. Darstellung: aus Geraniol mit wasserfreier Ameisensäure (Tiemann, Schmidt, B. **29**, 907 Anm.) unter Zusatz von etwas Mineralsäure (Bertram, DRP. 80711).

Bornylformiat, $HCO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$. Geruch kräftig, angenehm. Vorkommen im Baldrianöl. Rechtsdrehende Form: Kp : 225—230°; Kp_{10} : 90°; D^{15} : 1,013; n_D^{15} : 1,47078; α_D : + 31°. Linksdrehende Form: Kp : 215°; Kp_7 : 85—86° D^{15} : 1,0126; α_D : — 47° 32'. Darstellung: aus Borneol, Ameisensäure und etwas Mineralsäure (Bertram, DRP. 80711).

Äthylazetat, Essigäther, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Geruch erfrischend. Kp : 77°; D_4^{15} : 0,9238; D^{15} : 0,90—0,91. Löslich in 18 T. Wasser, mischbar mit Alkohol. Darstellung: aus Kalziumazetat durch Erwärmen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure; aus Alkohol und Essigsäure unter Zusatz von Kalziumchlorid und Salzsäure (Administration der Minen von Buchsweiler A.-G., DRP. 232818); aus Alkohol und Essigsäure mit Berylliumoxyd als Kontaksubstanz bei 300° (Hauser, DRP. 261878); aus Aldehyd mit aluminiumchloridhaltigem Aluminiumäthylat (Consortium für elektrochemische Industrie, DRP. 285990, 286812).

Amylazetat, Birnöl, Pear-oil, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Geruch erfrischend, an gewisse Birnensorten erinnernd. $Kp_{7,8,6}$: 138—139°; D^{15}_4 : 0,8762. Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol. Darstellung: aus Gärungsamylalkohol, Essigsäure (Natrium- oder Kalziumazetat) und konz. Schwefelsäure; aus Essigsäure,

Amylalkohol, Kalziumchlorid und Salzsäure (Administration der Minen von Buchsweiler A.-G., DRP. 232818); aus Azetaldehyd mit Aluminiumisoamylat (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünig, DRP. 282266).

Citronellylacetat, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_{10}\text{H}_{17}$. Geruch erinnert entfernt an Bergamottöl. Vorkommen vielleicht im Citronellöl und Geraniumöl. $K_{p_{15}}$: 119—121°; $D^{17.5}$: 0,8928; D^{15} : 0,9013; $n_D^{17.5}$: 1,4456; n_D^{20} : 1,44891. Löslich in 6 Vol. 70%igem Alkohol. Darstellung: aus Citronellol mit Essigsäureanhydrid (Tiemann, Schmidt, B. **29**, 907).

Geranylacetat, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_{10}\text{H}_{17}$. Geruch blumenartig. Vorkommen im Öl von *Darwinia fascicularis*, im Palmarosaöl, Petitgrainöl, Neroliöl, Lemongrasöl. $K_{p_{76.1}}$: 242—245° (Zers.); $K_{p_{16}}$: 127,8—129,6°; D^{15} : 0,9174; n_D^{15} : 1,4628. Löslich in 7—10 Vol. 70%igem Alkohol. Darstellung: aus Geraniol durch Erhitzen mit Essigsäure und etwas wasserfreiem Natriumacetat (Bertram, Gildemeister, J. pr. [2] **49**, 189).

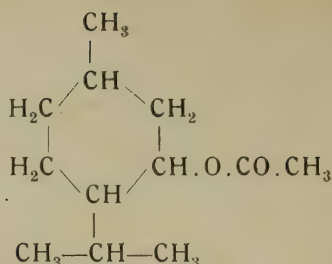
Linalylacetat, Bergamiol, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}(\text{CH}_3)(\text{CH}:\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Riecht wie Bergamottöl. Vorkommen in diesem und im Lavendelöl, Petitgrainöl, Zitronenöl, Neroliöl, italienischem Limettöl, Jasminöl. $K_{p_{76.2}}$: ca. 220° (Zers.); $K_{p_{10}}$: 96,5—97°; D^{15} : 0,913; n_D^{20} : 1,451—1,454. Löslich in 3—5 Vol. 70%igem Alkohol. Darstellung: aus Linaloolnatrium (oder Linalool) mit Essigsäureanhydrid (Tiemann, B. **31**, 839; Hesse, Zeitschel, J. pr. [2] **64**, 256); aus Geraniol und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Pyridin (Verley, Bölsing, B. **34**, 3355).

Bornylacetat, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_{10}\text{H}_{17}$. Kräftiger, frischer Tannenduft. Vorkommen in Coniferenölen (sibirischem Fichtennadelöl, Edeltannenöl, Balsamtannenöl). Kristalle: F: 29°; $K_{p_{10}}$: 98°; $K_{p_{15}}$: 107°; $D^{20.4}$: 0,9855; D^{15} : 0,9908; n_D^{20} : 1,46446. Löslich in 2,7—3 Vol. 70%igem Alkohol. Darstellung: aus Borneol mit Essigsäureanhydrid oder Erhitzen mit Essigsäure und etwas Schwefelsäure (Bertram, DRP. 80711). Das Handelsprodukt ist ein flüssiges Gemisch aus rechts- und linksdrehender Modifikation.

Isobornylacetat, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_{10}\text{H}_{17}$. Riecht wie Bornylacetat. $K_{p_{12}}$: 102°; $D^{20.4}$: 0,9841; n_D : 1,46494. Darstellung: aus Isoborneol durch Erwärmen mit Essigsäure und etwas Mineralsäure oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Bertram, Walbaum, J. pr. [2] **49**, 6); aus Camphen durch Erwärmen mit Essigsäure und Phosphorpentoxyd (Schindelmeiser, DRP. 229190) oder 60—66%iger Schwefelsäure (Verley, Urbain, Feige, DRP. 207156; vgl. Schmitz & Co., DRP. 212893; Bertram, DRP. 67255; Bertram, Walbaum, J. pr. [2] **49**, 15); aus Terpentinöl mit Eisessig bei 200° (Zeitschel, DRP. 204163); aus Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) mit Eisessig und Zinkoxyd (Heyden, DRP. 184635) oder Titanoxyd (Heyden, DRP. 187684) oder Zinkchlorid (Weizmann, The Clayton Aniline Co. Ltd., DRP. 207155).

Terpinylacetat, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_{10}\text{H}_{17}$. Vorkommen im Zypressenöl, Malabar-Cardamomenöl, Cajeputöl. K_p : 220° (Zers.); $K_{p_{10}}$: 110—115°; D^{15} : 0,9544—0,961; n_D^{20} : 1,46526—1,46585. Löslich in ca. 5 Vol. 70%igem Alkohol. Darstellung: aus Terpeneol mit Essigsäureanhydrid (Schimmel, Geschäftsber. **1897**, II, 69); aus Pinen durch längeres Erwärmen mit Essigsäure (Bouchardat, Lafont, A. ch. [6] **16**, 244), besonders bei Anwesenheit von Mineralsäure (Bertram, DRP. 67255).

Menthylazetat.



Riecht pfefferminzähnlich. Vorkommen im Pfefferminzöl. Kp: 227—228°; Kp_{10–11}: 109°; D₄²⁰: 0,9185; n_D²⁰: 1,4466; α_D²⁰: — 79,42°. Darstellung: aus Menthol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat (Oppenheim, A. **120**, 351) oder durch Einwirkung von Azetylchlorid (Tchugaeff, B. **31**, 364).

Benzylazetat, CH₃.CO.O.CH₂.C₆H₅. Geruch erinnert an Jasmin. Vorkommen im Jasminblütenöl, Ylang-Ylangöl, Gardeniaöl. Kp: 215,5—216°; D¹⁵: 1,062; n_D²⁰: 1,503. Löslich in ca. 2 Vol. 70 %igem Alkohol. Darstellung: aus Benzylchlorid durch Kochen mit Natriumazetat und Eisessig (Seelig, J. pr. [2] **39**, 157).

Äthylbutyrat, Ananasessenz, Ananasäther, pine appel oil, C₃H₇.CO.O.C₂H₅. Geruch erinnert an Ananas. Kp₇₆₀: 119,9°; D¹⁸: 0,8978. Darstellung: aus Buttersäure und Alkohol durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure.

Amylisovalerianat, Äpfelöl, (CH₃)₂CH.CH₂.CO.O.C₅H₁₁. Durchdringender Äpfelgeruch. Kp₇₆₀: 194°; D₀⁰: 0,87. Nebenprodukt bei der Darstellung von Isovaleriansäure durch Oxydation von Amylalkohol.

Bornylisovalerianat, (CH₃)₂CH.CH₂.CO.O.C₁₀H₁₇. Nach Baldrian und Kampfer riechend. Vorkommen im Baldrianöl und Kessowurzelöl. Kp: 255 bis 260°; D¹⁵: 0,954—0,955; n_D²⁰: ca. 1,462; α_D: — 34° 25' bis — 35° 31'. Löslich in ca. 4 Vol. 80 %igem Alkohol. Darstellung: durch Veresterung von Borneol mit Isovaleriansäure (Bertram, DRP. 80711).

Menthylisovalerianat, (CH₃)₂CH.CH₂.CO.O.C₁₀H₁₉. Riecht nach den Bestandteilen. Vorkommen im amerikanischen Pfefferminzöl. Ein 80 %iges Präparat zeigt D¹⁵: 0,9067—0,908; n_D²⁰: 1,44851; α_D: — 56° 28'. Löslich in 5—7 Vol. 80 %igem Alkohol. Darstellung: durch Veresterung von Menthol mit Isovaleriansäure (Schimmel & Co.).

Methylphenylazetat, Phenylessigsäuremethylester, C₆H₅.CH₂.CO.O.CH₃. Kp: 220°; D¹¹: 1,044. Darstellung: aus Phenylessigsäure und Methylalkohol mit HCl-Gas (Radziszewski, B. **2**, 208); aus Benzylcyanid, Methylalkohol, etwas Wasser und Salzsäure (Rising, Stieglitz, Am. Soc. **40**, 723).

Äthylphenylazetat, Phenylessigsäureäthylester, C₆H₅.CH₂.CO.O.C₂H₅. Geruch sehr angenehm. Kp: 227,3°; D¹⁵₁₅: 1,0462. Darstellung: aus Phenylessigsäure, Alkohol und konz. Schwefelsäure (Volhard, A. **296**, 2 Anm.); aus Benzylcyanid, Alkohol, etwas Wasser und Salzsäure (Wislicenus, A. **296**, 361).

Methylbenzoat, Benzoesäuremethylester, Niobeöl, C₆H₅.CO.O.CH₃. Geruch kräftig, angenehm. Vorkommen im Ylang-Ylangöl. Kp_{746,4}: 199,2°; D¹⁵₁₅: 1,0942; n_D²⁰: 1,517. Löslich in 1,5 Vol. 70 %igem Alkohol. Darstellung: aus Benzoesäure durch Veresterung mit Methylalkohol (Cahours, A. **110**, 210).

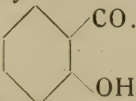
Äthylbenzoat, C₆H₅.CO.O.C₂H₅. Geruch ähnelt dem des Methylesters, aber milder. Kp_{745,5}: 212,9°; D¹⁵₁₅: 1,0523. Löslich in 2 Vol. 70 %igem Alkohol. Darstellung: aus Benzoesäure durch Kochen mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (Fischer, Speier, B. **28**, 3253).

Isobutylbenzoat, C₆H₅.CO.O.CH₂.CH(CH₃)₂. Kp: 241,5°; D¹⁵₁₅: 1,0035. Darstellung: aus Benzoesäure und Isobutylalkohol wie üblich.

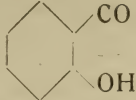
Isoamylbenzoat, C₆H₅.CO.O.C₅H₁₁. Kp_{745,6}: 260,7°; Kp_{10,14}: 125°; D¹⁰₄: 0,9925. Darstellung: aus Benzoesäure und Amylalkohol wie üblich (Köpp, A. **94**, 311).

Benzylbenzoat, C₆H₅.CO.O.CH₂.C₆H₅. Geruch schwach. Vorkommen im Perubalsamöl, Tolubalsamöl, Tuberosenöl, Ylang-Ylangöl. F: 21°; Kp: 323—324°; Kp_{4,5}: 156°; D¹⁶: 1,121 bis 1,125; n_D²⁰: 1,569. Löslich in 10 Vol. 80 %igem Alkohol, in 1,5—2 Vol.

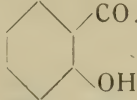
90%igem Alkohol. Darstellung: aus Benzylchlorid und Natriumbenzoat; durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Natriumbenzylat (Claisen, B. 20, 649); aus Benzylalkohol und Benzoylchlorid (Cannizzaro, A. 90, 254).

Methylsalizylat, Salizylsäuremethylester, künstliches Wintergrünöl oder Gaultheriaöl, . Träger des Geruchs des Gaultheriaöls.

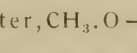
Vorkommen in diesem, im Birkenrindenöl, Tuberosenblätteröl, Ylang-Ylangöl, Cassieblütenöl, Rautenöl, Öl von *Viola tricolor*. F: $-8,3^{\circ}$; Kp: $222,2^{\circ}$ (korr.); D^{15}_4 : 1,185—1,190; n^{20}_D : 1,537. Löslich in 6—8 Vol. 70%igem Alkohol. Darstellung: durch Kochen von Salizylsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (Cahours, A. 52, 233; 74, 314).

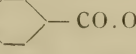
Äthylsalizylat, . F: $1,3^{\circ}$; Kp: $233,6-234^{\circ}$ (korr.);

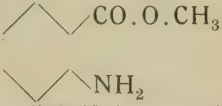
Kp₅: 91° ; D^{15}_4 : 1,1372; n^{20}_D : 1,52338. Löslich in 4 Vol. 80%igem Alkohol. Darstellung: durch Veresterung von Salizylsäure mit Alkohol wie üblich (Meyer, Sudborough, B. 27, 1581; Göttig, B. 9, 1473).

Amylsalizylat, Orchidee, Trefol, . Geruch erinnert

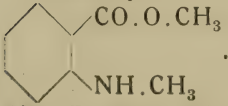
an den mancher Orchideen. Kp₇₄₃: $276-277^{\circ}$; Kp₁₅: $151-152^{\circ}$; D^{15}_4 : 1,049—1,055; n^{20}_D : 1,506; α_D : bis $+2^{\circ}$. Löslich in 3 Vol. 90%igem Alkohol. Darstellung: durch Veresterung von Salizylsäure mit Amylalkohol (vgl. Tingle, Am. 24, 278).

Methylanisat, Anissäuremethylester, . Schuppen. F: $45-46^{\circ}$; Kp: 255° . Darstellung: durch Veresterung von Anissäure wie üblich (Cahours, A. 56, 311).

Äthylanisat, . F: 7° ; Kp: $269-270^{\circ}$; D^{15}_{15} : 1,1094. Darstellung: durch Veresterung von Anissäure wie üblich (Cahours, A. 56, 310).

Methylantranilat, Anthranilsäuremethylester, 

Geruch erinnert an den von Orangeblüten. Vorkommen im Neroliöl, Tuberosenöl, Jasminblütenöl u. a. F: $24-25^{\circ}$; Kp₁₄: 132° ; D^{15}_4 : 1,168. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zeigt blaue Fluoreszenz. Darstellung: durch Veresterung von Anthranilsäure mit Methylalkohol und Mineralsäure (Erdmann, DRP. 110386; B. 32, 1215).

Methyl-methylantranilat, Methylantranilsäuremethylester, 

(?). F: $18,5-19^{\circ}$; Kp₁₃: $130-131^{\circ}$; D^{15}_4 : 1,120; n^{20}_D : 1,57963. Löslich in 10 Vol. 70%igem Alkohol. Fluoresziert blau. Darstellung: durch Kochen von Methyl-antranilsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (Schimmel, DRP. 122568).

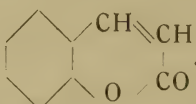
Methylcinnamat, Zimtsäuremethylester, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. Geruch intensiv, charakteristisch. Vorkommen im Öl von *Alpinia malaccensis* und im Öl der Wartarasamen. F: 36° ; Kp₇₄₅: 256° ; D^{40}_{15} : 1,0663; n^{35}_D : 1,56816. Löslich

in 2 Vol. 70%igem Alkohol. Darstellung: aus Zimtsäure, Methylalkohol und Mineralsäure (Fischer, Speier, B. **28**, 3252).

Äthylcinnamat, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Vorkommen im Kämpferiaöl und Storaxöl. F: 12°; Kp: 271°; Kp_{103} : 195,5°; D_{15}^{15} : 1,0546; n_D^{20} : 1,56. Löslich in 5—7 Vol. 70%igem Alkohol. Darstellung: aus Zimtsäure, Alkohol und HCl-Gas (Anschütz, Kinnicutt, B. **11**, 1220; Weger, A. **221**, 75).

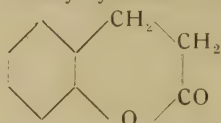
Benzylcinnamat, Cinnamein, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Geruchlos. Vorkommen im Storaxöl, Tolubalsam, Perubalsam. F: 39°; Kp: 335—340° (zers.); Kp_5 : 195—200°. Löslich in 1 Vol. 95%igem Alkohol, in 7,5 Vol. 90%igem Alkohol. Darstellung: durch Erhitzen von Natriumcinnamat mit Benzylchlorid auf 140° (Kalle, DRP. 127649; vgl. Grimaux, C. r. **67**, 1049).

Cinnamylcinnamat, Zimtsäurezimtester, Styracin, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Vorkommen im Storax, Perubalsam, Hondurasbalsam. Kristallbüschel. F: 44°. Löslich in 20—22 T. kaltem Alkohol. Darstellung: aus Zimtsäure und Zimtalkohol.

Cumarin, Lakton der o-Oxyzimtsäure, . Riechendes

Prinzip des Waldmeisters. Vorkommen in diesem, in den Tonkabohnen, im Steinklee. Blättchen oder Säulen. F: 69—70°; Kp 290,5—291°. Sublimierbar. Löslich in 9,1 T. 70%igem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Darstellung: aus Salizylaldehyd durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat (Perkin, B. **8**, 1599; A. **147**, 230); aus o-Oxybenzylidenchlorid-phosphat (aus o-Kresolphosphat mit Chlor bei 160—180°) und Natriumazetat (Raschig, DRP. 223684); aus Melilotin mit Bromdampf bei 270—300° (Kinzlberger, DRP. 276667). S. f. Verfahren von Knövenagel, DRP. 164296, 161171; Haarmann & Reimer, DRP. 189252.

Melilotin, Lakton der o-Oxyhydrozimtsäure,



Riecht cumarinähnlich. Vorkommen in Melilotus officinalis. F: 25°; Kp: 272°. Darstellung: aus Cumarin durch Reduktion mit Natriumamalgam und Destillation des Reaktionsproduktes (Tiemann, Herzfeld, B. **10**, 286; Zwenger, A. Suppl. **5**, 122); durch Erhitzen von o-Chlorhydrozimtsäure mit Natriumhydroxyd unter Druck (Kinzlberger, DRP. 276667).

4. Aldehyde.

n-Oktylaldehyd, Caprylaldehyd, $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHO$. Geruch erinnert an Önanthol. Kp_{10} : 60—63°; D^{15} : 0,827; n_D : 1,41955. Darstellung: aus n-Oktylalkohol durch Oxydation (Schimmel, C. **1899**, I, 1043); durch Vakuumdestillation eines Gemisches von Bariumcaprylat und Bariumformiat (Schimmel, DRP. 126736); aus Caprylsäure mit Zinkstaub bei 300° (Mailhe, Ch.-Ztg. **33**, 243; Bl. [4] **5**, 619).

n-Nonylaldehyd, Pelargonaldehyd, $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHO$. Geruch durchdringend. Vorkommen im deutschen Rosenöl, Ceylonzimtöl, Mandarinöl, Iriswurzelöl. Kp_{13} : 80—82°; D^{15} : 0,8277; n_D^{16} : 1,42452. Darstellung: durch Vakuumdestillation eines Gemisches von Bariumpelargonat und Bariumformiat (Schimmel, DRP. 126736); aus Pelargonsäure mit Zinkstaub bei 300° (Mailhe, Ch. Ztg. **33**, 243; Bl. [4] **5**, 619); aus Natriumoleinat mit Ozon (Harries, Thieme, A. **343**, 355).

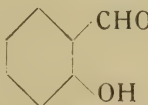
n-Decylaldehyd, n-Caprynaldehyd, $CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CHO$. Geruch intensiv süßlich. Vorkommen im Lemongrasöl, süßen Pomeranzenöl, Mandarinöl, Neroliöl, Cassieblütenöl. Kp_{755} : 207—209° (Zers.); Kp_{12} : 93—94°; D^{15} : 0,828; n_D^{15} : 1,42977.

Darstellung: durch Vakuumdestillation eines Gemisches von Bariumcaprinat und Bariumformiat (Krafft, B. **16**, 1717).

Furfurol, Furfuraldehyd, $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}-\text{C}-\text{CHO} \end{array}$. Vorkommen im Kienöl, Kadeöl,

Nelkenöl, Ceylonzimtöl, Petitgrainöl. $K_{p_{742}}$: 160,5°; D_{20}^{20} : 1,1594; n_D^{20} : 1,51862. Löslich in 11 T. Wasser von 13°. Darstellung: durch Destillation von Weizenkleie, Holzgummi, Pentosen usw. mit verdünnter Schwefelsäure (Stenhouse, A. **35**, 301; Fownes, A. **54**, 52).

Benzaldehyd, Bittermandelöl, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$. Geruch nach bitteren Mandeln. Vorkommen im Bittermandelöl, Wildkirschenrindenöl, Kirschchlorbeeröl, Ceylonzimtöl, Zimtblätteröl. Erstarrungsp.: — 13,5°; $K_{p_{760}}$: 178,3°; K_{p_5} : 45°; D_{15}^{15} : 1,053; n_D^{20} : 1,545. Löslich in ca. 300 T. Wasser, in 1—1,5 Vol. 70 %igem Alkohol, mischbar mit Alkohol. Technische Darstellung: aus Benzalchlorid durch Erhitzen mit Kalkmilch; aus Benzol durch Einwirkung von Kohlenoxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Böhringer, DRP. 281212; vgl. Gattermann, Koch, B. **30**, 1622; Bayer, DRP. 98706).


Salizylaldehyd, o-Oxybenzaldehyd . Im Öl von Spiräa-

arten (*Spiraea ulmaria* u. v. a.). Erstarrungsp.: — 20°; K_p : 196,5°; D_{15}^{15} : 1,1698. In Wasser nicht unbeträchtlich löslich, mischbar mit Alkohol. Darstellung: aus Phenol durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge (Reimer, Tiemann, B. **9**, 824); aus o-Kresolcarbonat durch Chlorierung und Verseifung des entstandenen ω -Dichlor-o-kresol-carbonats (Raschig, DRP. 233631).

Anisaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, Aubépine,

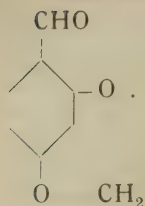


Riecht wie blühender Weißdorn. Vorkommen in alten, anetholhaltigen Ölen (Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl). F : — 4°; K_p : 245—246°; K_{p_4} : 91°; D_{15}^{15} : 1,126; n_D^{20} : 1,573. Kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in 7—8 Vol. 50 %igem Alkohol. Darstellung: durch Oxydation von Anethol (Rossel, A. **151**, 28; Genthe, DRP. 225262); durch Methylierung von p-Oxybenzaldehyd (Tiemann, Herzfeld, B. **10**, 63) mit Dimethylsulfat.

Vanillin, m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd . Träger des

Vanillegeruchs. Vorkommen in den Vanilleschoten. F : 82°; K_p : 285°; $K_{p_{15}}$: 170°. Löslich in 90—100 T. Wasser von 14°, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Darstellung: aus Acetisoeugenol (erhalten durch Azetylierung des aus Eugenol durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entstandenen Isoeugenols) durch Oxydation und Verseifung des Azetylvanillins (Haarmann & Reimer, DRP. 63027, 57568; Fritzsche und Verona Chemical Co., DRP. 207702); aus Guajacol durch Behandlung mit Chloroform und Alkalilauge (Reimer, B. **9**, 424; Tiemann, Koppe, B. **14**, 2021; Traub, DRP. 80195); aus Protocatechualdehyd durch partielle Methylierung mit Dimethylsulfat (Sommer, DRP. 122851); aus Isoeugenol durch Oxydation mit Luft bei gleichzeitiger Behandlung mit ultraviolettem Licht (Genthe, DRP. 224071).

Heliotropin, Piperonal, Protocatechualdehydmethylenäther,



Riecht heliotropartig. Vorkommen im Blütenöl von *Spiraea ulmaria*.

F: 37°; Kp: 236°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, zu ca. 5 % in 70 %igem Alkohol bei 10°. Darstellung: aus Isosafrol durch Oxydation mit Bichromatlösung (Ciamician, Silber, B. **23**, 1160; Fritzsche und Verona Chemical Co., DRP. 207702).

Phenylazetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$. Geruch erinnert an den der Hyazinthen. Kp: 205—207°; Kp₅: 75°; D¹⁵: 1,0315—1,0521; n_D²⁰: 1,52536—1,53370. Löslich in ca. 3 Vol. 70 %igem Alkohol. Darstellung: aus Phenylchlormilchsäure $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (aus Zimtsäure und unterchloriger Säure) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (Erlenmeyer, Lipp, A. **219**, 183); aus α -Oxyphenylpropionsäure- β -laktone $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot OH$ durch Dampfdestillation



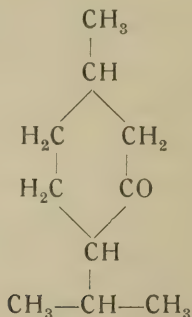
(Erdmann, DRP. 107228, 107229).

Zimtaldehyd, β -Phenylacrolein, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$. Träger des Zimtölgeruchs. Vorkommen im Ceylonzimtöl, Zimtblätteröl, Cassieöl, Myrrhenöl u. a. F: — 7,5°; Kp: ca. 252° (Zers.); Kp₁₀: 118—120°; D¹⁵: 1,054—1,056; n_D²⁰: 1,61949. Löslich in 2—3 Vol. 70 %igem Alkohol. Darstellung: durch Kondensation von Benzaldehyd mit Azetaldehyd mittels Alkalilauge (Peine, B. **17**, 2117).

5. Ketone.

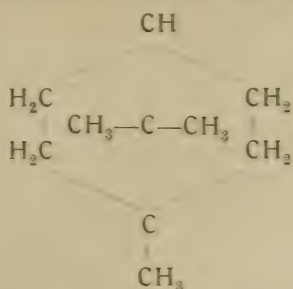
Methyl-n-amylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Riecht amylazetatähnlich. Vorkommen im Nelkenöl, Ceylonzimtöl. Kp₆₀: 149,5—150°; Kp₂₁: 111°; D¹⁵: 0,8223. Darstellung: aus Methyl-n-amylalkohol durch Oxydation (Schorlemmer, A. **161**, 279; Masson, C. r. **149**, 630); aus Heptin-(1) mit Schwefelsäure (Béhal, A. ch. [6] **15**, 270) oder Erhitzen mit Wasser auf 325° (Desgrez, A. ch. [7] **3**, 228, 233).

Menthon.

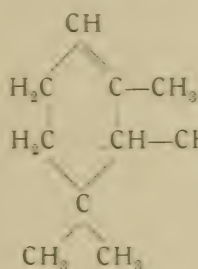


Riecht nach Pfefferminz. Vorkommen als d-Menthon im Öl von *Barosma pulchellum*, im amerikanischen Poleyöl, als l-Menthon im Réunion-Geraniumöl, Buccoblätteröl, Pfefferminzöl. Kp: 207°; D²⁰: 0,8960; D¹⁵: 0,894—0,899; α_D^{20} : — 28,18°; n_D¹²: 1,4525; n_D²⁰: 1,450—1,451. Löslich in 3 Vol. 70 %igem Alkohol. Darstellung: aus Menthol durch Oxydation mit Chromsäuremischung (Beckmann, A. **250**, 325).

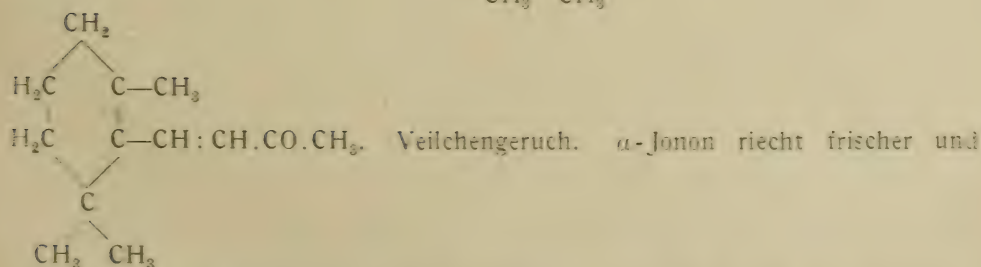
Kampfer, Japankampfer, Laurineenkampfer,



Charakteristischer Geruch. Vorkommen als d-Kampfer im Holz von *Cinnamomum camphora*, im Siam-Cardamomenöl, Wurmsamenöl, Sassafrasöl, Rosmarinöl, Spiköl, als l-Kampfer in einem Salbeiöl, im Mutterkrautöl, Reiniarnöl, als dl-Kampfer im Öl von *Chrysanthemum sinense*. F: 175°, 178,4°; Kp: 204°; Kp₇₆₀: 209,1°; D₁₅: 0,9853 (l-Kampfer); [α]_D: + 41,44 bzw. — 42,76°; synthetisch erhalten: inaktiv. Sublimierbar. Macht auf fettfreiem Wasser eigentümliche rotierende Bewegungen. Löslich in 500 T. Wasser von 15°, leicht in Alkohol. Rein synthetische Darstellung: Komppa, A. 368, 126; 370, 209; Bredt, Rosenberg, A. 289, 1; Haller, Bl. [3] 15, 324. Technische Darstellung: aus Pinen erhält man durch Anlagerung von HCl Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid), das durch Einwirkung von Alkalien, Ammoniak usw. Camphen liefert. Letzteres gibt bei der Oxydation direkt Kampfer oder es wird durch Behandlung mit Essigsäure und Schwefelsäure in Isoborneolazetat übergeführt, aus dem man durch Verseifung Isoborneol gewinnt, das zu Kampfer oxydiert wird. Näheres siehe unter Darstellung der Riechstoffe.



Jonon, C₁₃H₂₀O. α-Jonon:



duftiger als das isomere β-Jonon; letzteres strenger und mehr nach Veilchenblättern. α-Jonon: Kp₁₁: 123—124°; Kp₁₇: 134—136°; D₂₀: 0,932; D₁₅: 0,9338; n_D: 1,498; n_D^{17°}: 1,50001; β-Jonon: Kp₁₀: 127—128°; Kp₁₈: 140°; D₁₇: 0,946; D₁₅: 0,9488; n_D^{17°}: 1,521; n_D^{17°}: 1,52008. Darstellung: man kondensiert Citral mit Azeton mittels alkalischer Agenzien zu Pseudojonon (CH₃)₂C:CH.CH₂.CH₂.C(CH₃):CH.CH:CH.CO.CH₃ (Tiemann, Krüger, B. 26, 2692; DRP. 73089 u. v. a.) und lagert dieses durch Erhitzen mit Säuren in Jonon um.

α -Jonon entsteht hauptsächlich durch Einwirkung von konz. Phosphorsäure (Haarmann & Reimer, DRP. 129027), Kochen mit Essigsäure (Schultz, Göttelmann, DRP. 288688) oder durch Ameisensäure (Haarmann & Reimer, DRP. 133563), β -Jonon mittels hochprozentiger Schwefelsäure (Haarmann & Reimer, DRP. 138100; Tiemann, B. **31**, 840). Aus Cyclocitralen durch Kondensation mit Azeton (Haarmann u. Reimer, DRP. 139959, 116637).

Azetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$. Kristallblätter. F: $20,5^\circ$; Kp: 202° ; D_{15}^{15} : 1,0329. Darstellung: aus Benzol mit Azetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Friedel, Crafts, A. ch. [6] **1**, 507; **14**, 455) oder Eisenchlorid (Nencki, Stoeber, B. **30**, 1769).

p-Methoxyazetophenon, p-Azetylanisol, $CH_3 \cdot O - \text{C}_6\text{H}_4 - CO \cdot CH_3$. F: $38,5^\circ$;

Kp₇₆₀: 256° ; Kp₂₆: $152-154^\circ$. Darstellung: aus Anisol, Azetylchlorid und Aluminiumchlorid (Gattermann, Ehrhardt, Maisch, B. **23**, 1202; Charon, Zamanos, C. r. **133**, 742).

6. Phenole und Phenoläther.

Diphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$. Riecht geraniumartig. F: 28° ; Kp: 252 bis 253° ; Kp.: $115-116^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Darstellung: durch Erhitzen von Phenolkalium mit Chlorbenzol auf $200-220^\circ$ unter Druck (Fritzsche, DRP. 269543); durch Erhitzen von Phenolkalium mit Brombenzol und molekularem Kupfer auf 210° (Ullmann, Sponagel, A. **350**, 83; B. **38**, 2211).

p-Kresolmethyläther, $CH_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - O \cdot CH_3$. Vorkommen im Ylang-Ylangöl bzw. Canangaöl. Kp: $176,5^\circ$; D_{15}^{15} : 0,9757. Darstellung: aus p-Kresol durch Methylierung (Vincent, Bl. [3] **40**, 107) mittels Dimethylsulfats.

$CH_2 \cdot CH : CH_2$.

Eugenolmethyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 - O \cdot CH_3$. Geruch erinnert an Eugenol.

$O \cdot CH_3$

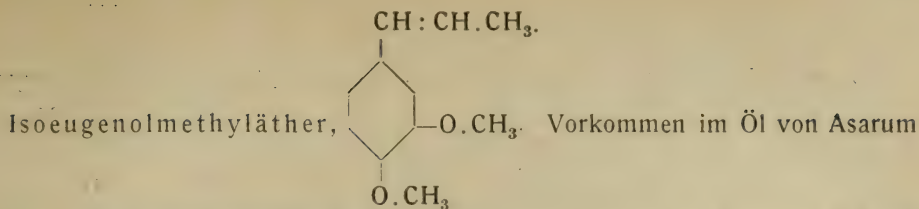
Vorkommen im Citronellöl, japanischem Calmusöl, Paracotorindenöl, Lorbeerblätteröl, Cassieblütenöl, Bayöl, Pimentöl. Kp: $248-249^\circ$; Kp₁₁: $128-129^\circ$; D_{11}^{11} : 1,041; n_D^{20} : 1,5373. Löslich in 1—2 Vol. 70 %igem Alkohol. Darstellung: durch Methylierung von Eugenol (Graebe, Borkmann, A. **158**, 282) mittels Dimethylsulfats.

$CH : CH \cdot CH_3$.

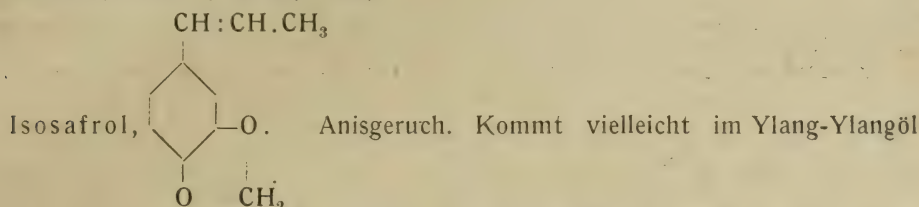
Isoeugenol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}=\text{CHCH}_3)_2 - O \cdot CH_3$. Intensiver Nelkengeruch, feiner als der des

OH

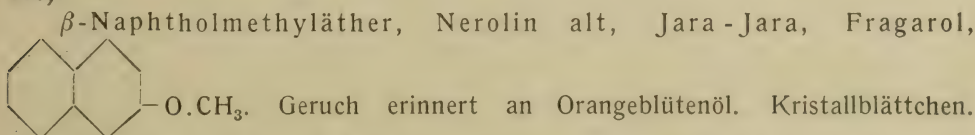
Eugenols. Vorkommen im Ylang-Ylangöl und Muskatnußöl. Nadeln, bei Zimmertemperatur flüssig. F: 34° (?); Kp: $267,5^\circ$ (i. D.); Kp₂₀: $150-152^\circ$; D_{15}^{15} : 1,0907; n_D^{20} : 1,570. Löslich in 5—6 Vol. 50 %igem Alkohol. Darstellung: aus Eugenol durch längeres Erhitzen mit amyalkoholischer Kalilauge auf 140° (Tiemann, B. **24**, 2870) oder durch trockenes Erhitzen des Kaliumsalzes unter Luftabschluß auf 200° (Fritzsche, DRP. 179948; vgl. Einhorn, Frey, B. **27**, 2455).



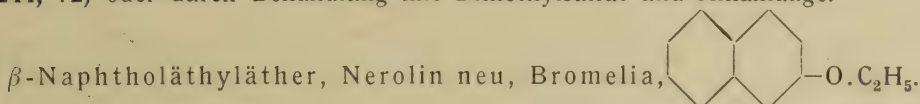
arifolium. Kp: 263°; $D^{11.5}$: 1,064; n_D : 1,5720. Darstellung: aus Isoeugenol durch Methylierung; aus Eugenolmethyläther durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (Ciamician, Silber, B. **23**, 1164).



vor. Kp: 247—249°; K_{p_8} : 110—115°; D^{15} : 1,124; n_D^{20} : 1,575—1,580. Löslich in ca. 5 Vol. 90%igem Alkohol. Darstellung: aus Safrol durch längeres Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (Ciamician, Silber, B. **23**, 1159; Eijkman, B. **23**, 859).



F: 72°; Kp: 274°. Leicht löslich in Alkohol; Darstellung: aus β -Naphthol durch Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 125° (Gattermann, A. **244**, 72) oder durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkalilauge.

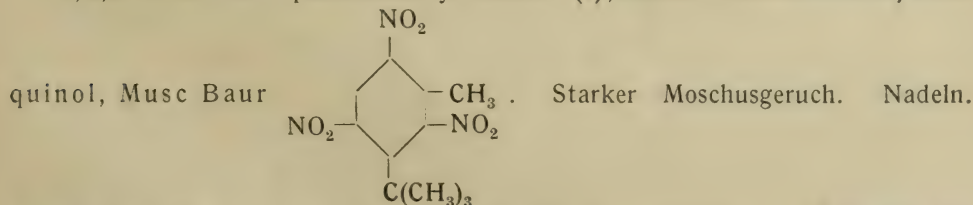


Geruch erinnert an Akazienblüten und Ananas, schwächer und feiner als der des Methylesters. F: 37°; Kp: 274—275°. Darstellung: aus β -Naphthol durch Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Gattermann, A. **244**, 72).

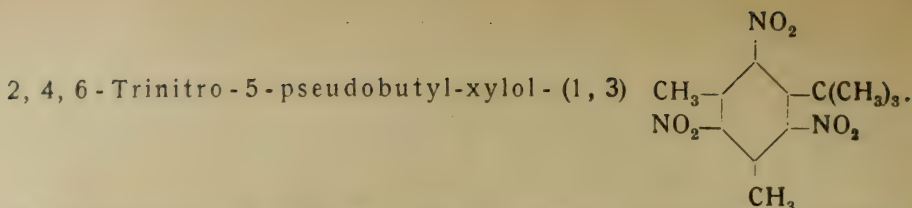
7. Nitroverbindungen.

Nitrobenzol, Mirbanöl, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2$. Riecht nach bitteren Mandeln. F: 3°; $K_{p_{760}}$: 209°; $D^{13.4}$: 1,2116. Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol. Darstellung: aus Benzol mit Salpetersäure.

2,4,6-Trinitro-3-pseudobutyl-toluol-(1), künstlicher Moschus, Ton-



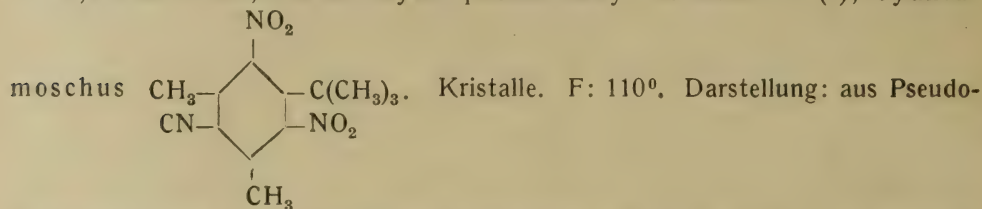
F: 96—97°. Reichlich löslich in Benzylbenzoat und Cinnamin. Darstellung: aus Pseudobutyltoluol durch Nitrierung mit Salpetersäure-Schwefelsäure (Baur, C. r. **111**, 238; B. **24**, 2832; DRP. 47599, 62362; Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, DRP. 72998).



Starker Moschusgeruch. F: 110°. Darstellung: aus Pseudobutylxylyl durch Nitrierung (Baur, B. 24, 2832; DRP. 47599).

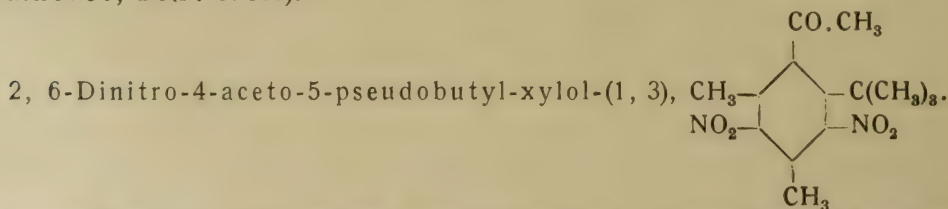
x,x-Dinitro-1-methyl-3-pseudobutyl-benzonitril-(6), $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2\text{CN}$. Besitzt Moschusgeruch. Nadeln. F: 85,5°. Darstellung: aus Pseudobutyltolylcyanid (F: 59—60°) durch Nitrierung mit Salpetersäure-Schwefelsäure (Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse, DRP. 84336).

4,6-Dinitro-1, 3-dimethyl-5-pseudobutyl-benzonitril-(2), Cyanid-



butylxylylcyanid durch Nitrierung (Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse, DRP. 84336; Baur, B. 33, 2567).

x, x-Dinitro-2-aceto-5-pseudobutyl-toluol'-(1), Ketonmoschus, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2$. Moschusgeruch. F: 131°. Reichlich löslich in Benzylbenzoat. Darstellung: aus 2-Aceto-5-pseudobutyltoluol durch Nitrierung (Baur, B. 31, 1345; Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse, DRP. 87130).



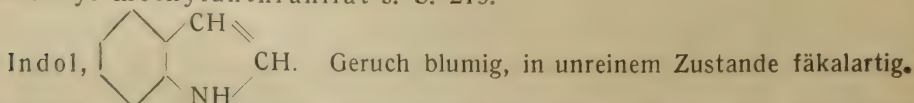
Moschusgeruch. F: 136°. Leicht löslich in Alkohol. Darstellung: aus 4-Aceto-5-pseudobutyl-xylyl-(1,3) durch Nitrierung (Baur, B. 31, 1346; Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse, DRP. 87130).

Trinitro-pseudobutyl-m-kresolmethyläther, Ambrettol-Moschus, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{NO}_2)_3$. Moschusgeruch. Gelbliche Nadeln. Darstellung: aus Pseudobutyl-m-kresolmethyläther durch Nitrierung (Baur, B. 27, 1617; DRP. 62362); aus Pseudobutyl-m-kresol durch Nitrierung und Methylierung des Nitroderivates (Baur, DRP. 62362).

8. Basen.

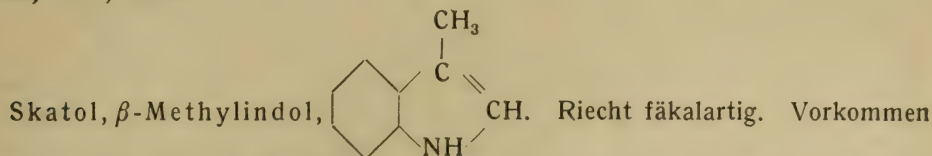
Methylantranilat s. S. 219.

Methyl-methylantranilat s. S. 219.



Vorkommen im Jasminblütenöl und Neroliöl. Blättchen. F: 52°; Kp: 253—254° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Darstellung:

aus Phenylglycin-o-carbonsäure durch Verschmelzen mit Alkali unter Zusatz von Eisenspänen (Badische Anilin- und Sodafabrik, DRP. 152683). Isolierung aus Teer: Gesellschaft für Teerverwertung, DRP. 223304; Weißgerber, B. 43, 3520, 3525.



im Zibet. Blättchen. F: 95°; Kp₇₅₅: 265—266°. Darstellung: durch Kondensation von Propionaldehyd mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Zinkchlorid (Fischer, A. 236, 138).

9. Schwefelverbindungen.

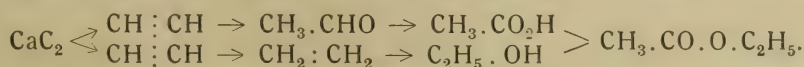
Allylsenöl, Isothiocyanallyl, $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.CN}_5$. Im ätherischen Öl der Senfsamen. Kp_{728,9}: 150,7°; Kp₅: 30,2°; D₁₅: 1,020—1,025; n_D²⁰: 1,527—1,530. In Wasser sehr wenig löslich, in ca. 8 Vol. 70 %igem Alkohol löslich. Darstellung: durch Erhitzen von Allylbromid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung (vgl. Zinin, A. 95, 128; Billeter, B. 8, 464).

Darstellung.

Die in der vorstehenden Übersicht enthaltenen Angaben über die Darstellung der synthetischen Riechstoffe werden in vielen Fällen dem Leser genügen. Im folgenden sollen die in der Praxis ausgeübten Verfahren zur Fabrikation der wichtigsten Riechstoffe etwas eingehender besprochen werden, soweit diese nicht wie Nitrobenzol und Benzaldehyd Produkte der Teerfarbenindustrie sind.

Die synthetische Darstellung umfaßt einerseits diejenigen Riechstoffe, deren Geruchsqualität bei allgemeinen Untersuchungen auf organischem Gebiet beobachtet worden ist — hierher gehören z. B. außer Nitrobenzol der künstliche Moschus, das ω -Bromstyrol, die β -Naphtholäther —, andererseits diejenigen Riechstoffe, welche, in Naturprodukten vorkommend, zur künstlichen Darstellung einladen, zumal, wenn sie für sich allein das Wesen eines wohlriechenden Naturproduktes ausmachen. Hier sind als Beispiele zu nennen: Benzaldehyd (Bittermandelöl), Zimtaldehyd (Zimtöl), Salizylsäuremethylester (Gaultheriaöl), Benzoesäuremethylester (Niobeöl), Vanillin (Vanille), Cumarin (Waldmeister) u. a. m. Diese Gruppe ist es, deren Einfluß auf die Entwicklung der Riechstoffindustrie von überragendem Einfluß ist.

Ganz vereinzelt ist der Fall, daß man einen Riechstoff aus einfachsten Grundstoffen aufbaut. Es sei der Essigäther erwähnt, dessen beide Komponenten, Essigsäure und Alkohol, zurzeit (1918) aus Kalziumkarbid (aus Kalk und Kohle) dargestellt werden. Aus Kalziumkarbid erhält man Azetylen, das man durch Wasseranlagerung in Aldehyd überführt, der dann zu Essigsäure oxydiert wird. Andererseits wird Azetylen zu Äthylen reduziert, aus dem mittels konz. Schwefelsäure usw. glatt Alkohol gewonnen wird. Essigsäure und Alkohol liefern dann durch Veresterung Essigäther. Der Prozeß wird durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



Im übrigen verwendet man in der Technik ausnahmslos die vorbesprochenen Ausgangsmaterialien. Die Verfahren umfassen das gesamte Gebiet der organischen Chemie.

Sehr beachtenswert ist, daß mit der partiellen Synthese häufig eine Veredlung eines Riechstoffs, die Umwandlung in ein wertvolleres Produkt verbunden ist, so bei Überführung des Eugenols und Piperonals in Vanillin, des Anethols in Anisaldehyd, des Benzaldehyds in Phenylazetaldehyd und Zimtaldehyd, des Citrals in Jonon; des Salizylaldehyds in Cumarin usw.

Auf die Reinigung der Riechstoffe muß der größte Wert gelegt werden. Namentlich halten die aus Teerprodukten gewonnenen Verbindungen hartnäckig übelriechende Beimengungen zurück, welche Güte und Brauchbarkeit beeinträchtigen. Unreines Vanillin, Cumarin, Indol usw. wären für die meisten Verwendungsarten nicht benutzbar. Es muß also häufig über die chemische Reinheit hinaus physiologische Reinheit erstrebt werden.

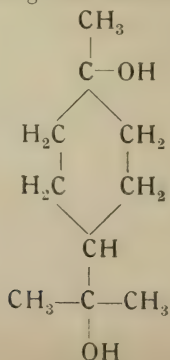
1. Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe.

Das in neuerer Zeit zur Verwendung kommende ω -Bromstyrol ist beachtenswert. Ausgangsmaterial ist Zimtsäuredibromid, das man durch Einwirkung von Brom auf Zimtsäure ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels in quantitativer Ausbeute gewinnt: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} + 2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Es zerfällt beim Kochen mit Sodalösung unter Abspaltung von CO_2 nach folgender Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{HCHBr} + \text{HBr} + \text{CO}_2$. Zu bemerken ist, daß ω -Bromstyrol hautreizende Eigenschaften hat. ω -Chlorstyrol wird völlig analog erhalten.

2. Alkohole.

Die aliphatischen Alkohole Oktyl-, Nonyl- und Decylalkohol werden aus den Estern der entsprechenden Säuren durch energische Reduktion, Behandlung der kochenden alkoholischen Lösung mit Natrium, gewonnen, ganz analog der Phenyläthylalkohol aus Phenylessigsäureester: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$, der Phenylpropylalkohol aus Zimtsäureester, indem gleichzeitig an die Doppelbindung der Zimtsäure Wasserstoff angelagert wird: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Citronellol erhält man einerseits durch Reduktion von Citronellal mit Natriumamalgam in saurer alkoholischer Lösung, ein Verfahren, das praktisch kaum ausgeführt werden wird, andererseits durch Hydrierung von Geraniol mittels Natriummetalls. Die Reduktion mit Natrium in kochender alkoholischer Lösung kann auch zur Umwandlung von Kampfer in Borneol dienen: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Ein sehr interessantes Verfahren ermöglicht die Umwandlung von Pinenchlorhydrat (siehe Kampfer) in Borneol. Man stellt aus ersterem mittels verschiedener Kunstgriffe eine magnesiumorganische Verbindung her, die man durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff oxydiert, um dann durch Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Säuren zu dem gewünschten Alkohol zu gelangen.

Das ungemein viel verwendete Terpeneol des Handels, ein Gemisch der α - und β -Verbindung, sowie des Terpinenols-(1), wird in kolossalem Maßstabe hergestellt und ist einer der wichtigsten künstlichen Riechstoffe. Es entsteht aus dem sog. Terpinhydrat durch Abspaltung von Wasser, die, wie aus der Formel ersicht-



lich, in verschiedener Weise vor sich gehen kann und so zu den drei Isomeren (siehe die Übersicht) führt. Terpinhydrat (F: 116—117°) bildet sich aus Terpinöl durch längere Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure. Die beiden Reagentien werden, um eine innige Mischung zu erzielen, mit Sägespänen zusammengerührt. Nach ca. 14 Tagen ist die Reaktion beendet. Man zieht die Säure ab, neutralisiert die Masse, destilliert unverändertes Terpinöl mit Dampf und extrahiert die Späne mehrmals mit kochendem Wasser, um das Terpinhydrat herauszulösen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle werden mit ca. 20%iger Phosphorsäurebildung in kupfernen Blasen gekocht, um die Wasserabspaltung unter Bildung des Terpineols herbeizuführen.

Isoborneol entsteht durch Verseifung seines Azetats (s. d.).

Benzylalkohol wird aus dem in der Farbstoffindustrie viel gebrauchten Benzylchlorid durch Verseifung, z. B. längeres Kochen mit Pottaschelösung oder Kalkwasser leicht erhalten, besonders rein auch durch Verseifung seines Essigsäureesters (s. Benzylazetat).

3. Ester und Laktone. Die ausgedehnte Gruppe der Ester erfordert nur eine relativ kurze Besprechung, weil die Darstellungsverfahren einfach und allgemeinsten Anwendung fähig sind. Der theoretische Vorgang der Esterbildung besteht bekanntlich in einer Abspaltung von Wasser beim Zusammentreten eines Alkohols mit einer Säure, z. B.: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Die Wasserabspaltung wird durch Kondensationsmittel wie konz. Schwefelsäure oder HCl-Gas bewirkt. Es genügen häufig sehr geringe Mengen Mineralsäure (ca. 3% HCl oder 10% H_2SO_4 des Alkohols) zur Durchführung der Reaktion (Fischer, Speier, B. 28, 3252). Meist ist es zweckmäßig, einen Überschuß der einen Komponente anzuwenden. Aus praktischen Gründen wählt man hierzu die billigere, also z. B. Methyl- und Äthylalkohol, wenn kostbare Säuren, Essigsäure, Ameisensäure usw., wenn wertvolle Alkohole verestert werden sollen. Das übliche Verfahren gelingt besonders glatt bei der Herstellung der Alkylester aromatischer Säuren (Benzoesäure, Anissäure, Salizylsäure, Anthranilsäure, Methylantranilsäure, Phenylelessigsäure, Zimtsäure). Größere Vorsicht erfordert die Gewinnung der Ester der empfindlichen Terpenalkohole (Citronellol, Geraniol, Linalool, Terpeneol). Ihre Essigester — diese sind weitaus am begerhtesten — erhält man durch Verwendung von Essigsäureanhydrid, nötigenfalls unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumazetat, ihre Ameisensäureester mittels wasserfreier Ameisensäure, deren Einwirkung durch etwas Mineralsäure wesentlich beschleunigt wird (Bertram, DRP. 80 711).

Neben diesem Verfahren, das nur in wenigen Fällen versagt, ist noch ein zweites in Gebrauch, und zwar für die Darstellung der Ester des Benzylalkohols. Es beruht auf der Umsetzung des Benzylchlorids mit einem Alkalisalz der betreffenden Säure. So gewinnt man Benzylazetat durch Kochen von Benzylchlorid mit Natriumazetat (in Eisessiglösung), Benzylcinnamat durch trockenes Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriumcinnamat auf ca. 140°.

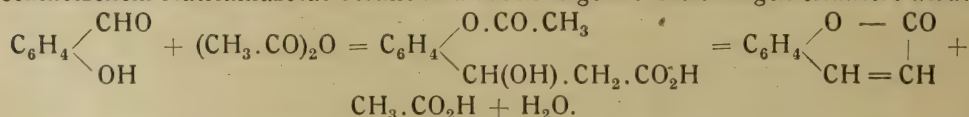
Zur Darstellung von Estern der Phenylelessigsäure kann man ihr Nitril, das Benzylcyanid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$, verwenden, aus dem sie selbst durch Verseifung gewonnen zu werden pflegt. Man nimmt Verseifung und Veresterung in einer Operation, durch Erhitzen mit alkoholischer (methylalkoholischer) Salzsäure vor. Man muß dann für Anwesenheit von etwas Wasser (1 Mol.) sorgen, welches zur Verseifung des Nitrils erforderlich ist: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Für die Fabrikation von Äthylazetat und Amylazetat existieren jetzt außer der üblichen Methode verschiedene zukunftsreiche Verfahren (s. Übersicht),

auf die wir aber nicht näher eingehen wollen, weil die genannten Ester gerade als Riechstoffe von untergeordneter Bedeutung sind.

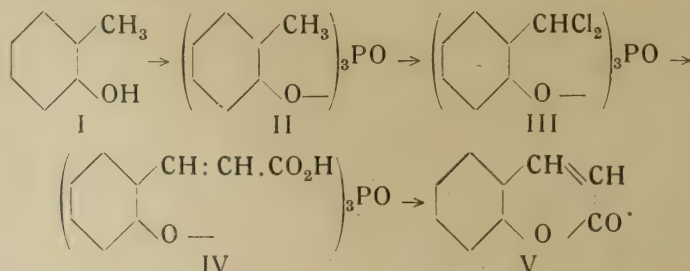
Von größter Wichtigkeit ist aber das Isoborneolazetat, weil es ein Zwischenprodukt bei der partiellen Synthese des Kampfers ist. Man erwärmt 100 T. Camphen (s. Kampfer) mit 250 T. Eisessig und 10 T. 50%iger Schwefelsäure einige Stunde auf 50—60° und fällt dann den Ester durch Zusatz von Wasser aus. Es hat also eine Anlagerung von H₂O an das Camphen unter gleichzeitiger Azetylierung des entstandenen Isoborneols stattgefunden. Verbesserungen dieses von Bertram herrührenden grundlegenden Verfahrens werden in den DRP. 207156, 212893 und 229190 beschrieben. Verfahren, welche eine direkte Umwandlung des Pinens (Zeitschel, DRP. 204163; Bouchardat, Lafont, A. ch. [6] **15**, 145; **16**, 236) oder Pinenchlorhydrats (Heyden, DRP. 184635, 187684, 194767; Weizmann und The Clayton Aniline Co. Ltd., DRP. 207155) in Isoborneolazetat unter Umgehung der Camphendarstellung erstreben, sind technisch wegen zu geringer Ausbeute ohne Wert.

Das einzige Lakton, welches als Riechstoff von Bedeutung ist, ist das Cumarin, das Anhydrid der o-Oxyzimtsäure. Es ist einer der wenigen Riechstoffe, die in großem Maßstab fabrikmäßig erzeugt werden. Das übliche Verfahren arbeitet nach der sog. Perkinschen Reaktion (A. **147**, 230; B. **8**, 1599), die auf der Kondensation von Salizylaldehyd mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumazetat beruht und durch folgende Gleichungen erläutert wird:



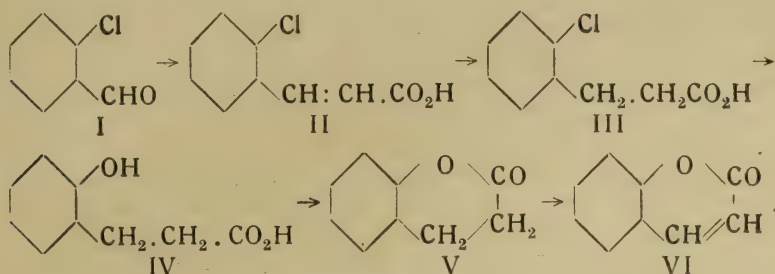
Man kocht die Mischung längere Zeit und reinigt das Produkt durch Destillation mit überhitztem Dampf. Von neueren Verfahren zur Gewinnung des Cumarins ist eines erwähnenswert, welches von Raschig (DRP. 223684) herrührt und statt

von dem teuren Salizylaldehyd von dem sehr billigen o-Kresol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$ (I) ausgeht. Chloriert man dessen Phosphorsäureester (II) bei 160—180°, so kann man in jede Methylgruppe zwei Chloratome einführen. Durch Umsetzung des Chlorprodukts (III) mit Natriumazetat (IV) und nachfolgende Verseifung (V) gelangt man zu dem Lakton:



Schließlich kann man auch Melilotin, d. i. Dihydrocumarin, mittels Bromdampf bei erhöhter Temperatur (270—300°) zu Cumarin (VI) oxydieren. Zur Darstellung von Melilotin (V) reduziert man die aus o-Chlorbenzaldehyd (I) nach der Perkinschen Reaktion gewonnene o-Chlorzimtsäure (II) (F: 210—211°) (Störmer, B. **44**, 657) elektrolytisch oder mittels Natriumamalgams zu der o-Chlorhydrozimtsäure (III) (Gabriel, Herzberg, B. **16**, 2037) und erhitzt diese mit (2 Mol.-Gew.) Ätznatron und Wasser im Autoklaven auf 240—260° (IV), um das

Chlor gegen Hydroxyl auszutauschen. Man dampft das Reaktionsgemisch mit Salzsäure ab, erhitzt es und reinigt das Melilotin (V) durch Destillation (Kinzberger, DRP. 276667):



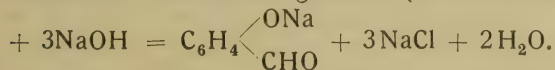
Cumarin wird öfters mit Azetanilid verfälscht.

4. Aldehyde.

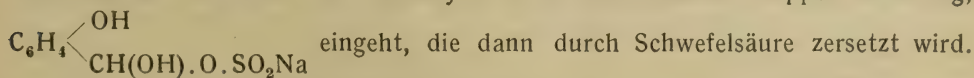
Von untergeordneter Wichtigkeit sind die höheren normalen Aldehyde der Fettreihe, der Oktyl-, Nonyl- und Decylaldehyd. Sie entstehen aus den entsprechenden Säuren durch gemeinsame Destillation ihrer Bariumsalze mit Bariumformiat im Vakuum, z. B.: $C_7H_{15}.CO_2H + HCO_2 = C_7H_{15}.CHO + H_2O + CO_2$, ferner durch Reduktion der Säuren mit Zinkstaub bei höherer Temperatur: $C_7H_{15}.CO_2H + H_2 = C_7H_{15}.CHO + H_2O$.

Benzaldehyd wird von den Farbenfabriken dargestellt. Man führt Toluol durch Chlorieren in Benzalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, über und verseift dieses durch Erhitzen mit Natronlauge oder Kalkmilch unter Druck: $C_6H_5.CHCl_2 + 2NaOH = C_6H_5.CHO + 2NaCl + H_2O$. Als Nebenprodukt entsteht Benzoesäure, aus dem im Benzalchlorid vorhandenen Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, herrührend: $C_6H_5.CCl_3 + 3NaOH = C_6H_5.CO_2H + 3NaCl + H_2O$. Der für Parfümeriezwecke verwendete Benzaldehyd soll chlorfrei sein.

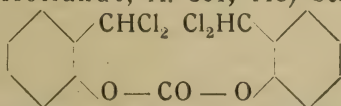
Salizylaldehyd, selbst als Riechstoff geschätzt und ferner das Ausgangsmaterial für Cumarin (s. o.) abgebend, wird durch Behandlung von Phenol mit Chloroform und Alkali gebildet (Reimersche Reaktion): $C_6H_5.ONa + CHCl_3$



Die Aldehydgruppe tritt vorwiegend in die o-Stellung zum Hydroxyl des Phenols, z. T. aber auch in die p-Stellung, so daß als Nebenprodukt p-Oxybenzaldehyd (F: 116—117°) entsteht. Die Trennung beider Verbindungen erfolgt nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch Destillation mit Dampf, mit dem der Salizylaldehyd übergeht, während der nicht flüchtige p-Oxybenzaldehyd zurückbleibt. Zur Reinigung behandelt man den rohen Salizylaldehyd mit Natriumbisulfit, mit dem er wie so viele Aldehyde eine kristallisierte Doppelverbindung,



Raschig (DRP. 233631) erhält Salizylaldehyd aus o-Kresol, indem er dessen Kohlensäureester (Einhorn, Hollandt, A. **301**, 115) bei 180° chloriert. Man

gelangt zu einem Tetrachlorid , das bei der Verseifung

den Aldehyd gibt, indem gleichzeitig der Austausch des Cl_2 gegen O und die Verseifung des Phenolesters erfolgt.

Anisaldehyd wird durch Oxydation von Anethol $\text{CH}_3\text{.O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH:CH.}$

CH_3 erhalten. Man verwendet meist russisches Anisöl, das zum größten Teil aus Anethol besteht und oxydiert mit einer Mischung von Natriumbichromat, Essigsäure und Schwefelsäure. Zur Reinigung des Rohproduktes dient wiederum die Bisulfitverbindung. Besonders glatt soll die Oxydation des Anethols durch Sauerstoff oder Luft erfolgen, wenn man die Operation sich im ultravioletten Licht vollziehen läßt (Genthe, DRP. 225265).

Ein zweites Verfahren nutzt den bei der Fabrikation des Salizylaldehyds abfallenden p-Oxybenzaldehyd aus, der auch aus p-Kresol nach dem Raschigschen Verfahren (wie Salizylaldehyd aus o-Kresol, s. o.) gewonnen wird. Die Einführung der Methylgruppe in Phenole wird jetzt ganz allgemein mit Dimethylsulfat $\text{CH}_3\text{.O.SO}_2\text{.O.CH}_3$ (Kp: 187—188°) vorgenommen (vgl. Ullmann, Wenner, B. 33, 2477; A. 327, 104). Man schüttelt das betreffende Phenol in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Das Methylierungsprodukt scheidet sich meist quantitativ ab. Das Arbeiten mit Dimethylsulfat erfordert Vorsicht, da die Verbindung sehr giftig ist.

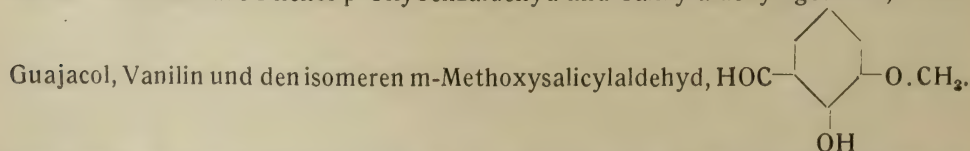
Heliotropin, einer der wichtigsten synthetischen Riechstoffe, wird durch Oxydation von Isosafrol $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH:CH.CH}_3$ (s. d.) mit Kaliumbichromat

und Schwefelsäure erhalten, wie Anisaldehyd aus Anethol. Auch hier Reinigung mit Bisulfit. Safrol würde nur eine sehr geringe Ausbeute an Aldehyd liefern. Ein Blick auf die Formeln der Ausgangsstoffe erklärt diese Erscheinung. Die Doppelbindung, welche den Angriffspunkt des Oxydationsmittels bildet, ist im Safrol durch 2, im Isosafrol durch 1 Kohlenstoffatom vom Benzolkern getrennt.

Aus der Isoverbindung muß also der Aldehyd $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CHO}$ glatter entstehen als aus dem Safrol.

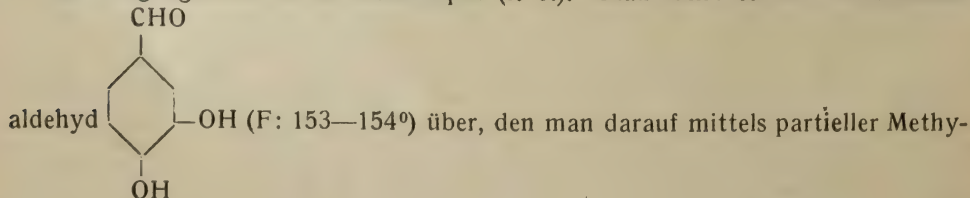
Vanillin. Eine billige Synthese dieses Riechstoffs ist seit Erkennung seiner Konstitution ein heißerstrebttes Ziel der Chemiker gewesen. Den vereinten Bemühungen von Wissenschaft und Technik ist es in mühevoller Arbeit, die in ungezählten Patentschriften zum Ausdruck kommt, gelungen, das Problem zu lösen. Zurzeit wird Vanillin auf drei verschiedenen Wegen technisch hergestellt:

1. Man geht vom Guajacol aus und behandelt dieses mit Chloroform und Alkali. Wie man aus Phenol p-Oxybenzaldehyd und Salizylaldehyd gewinnt, so aus



Das Verfahren, schon Reimer und Tiemann bekannt, wird neuerdings praktisch ausgeführt.

2. Ausgangsmaterial ist Heliotropin (s. o.). Man führt es in Protocatechu-



lierung in Vanillin verwandelt. Die Aufspaltung des Heliotropins zu dem obigen Aldehyd erfolgt sehr glatt durch Erhitzen mit Natriumbisulfatlösung auf 150° im Autoklaven (Fritzsche, DRP. 166358; vgl. DRP. 162822), gelingt aber auch auf anderen Wegen, z. B. durch Behandlung mit Chlorschwefel (Schimmel, DRP. 165727, 223643). Die Methylierung wird dann wie üblich mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Sodalösung usw. vorgenommen (Sommer, DRP. 122851).

3. Das älteste, noch jetzt gebräuchlichste Verfahren, geht vom Eugenol

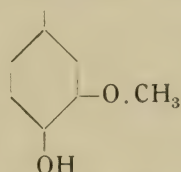


aus und formt dieses auf analoge Weise zum Vanillin um, wie das

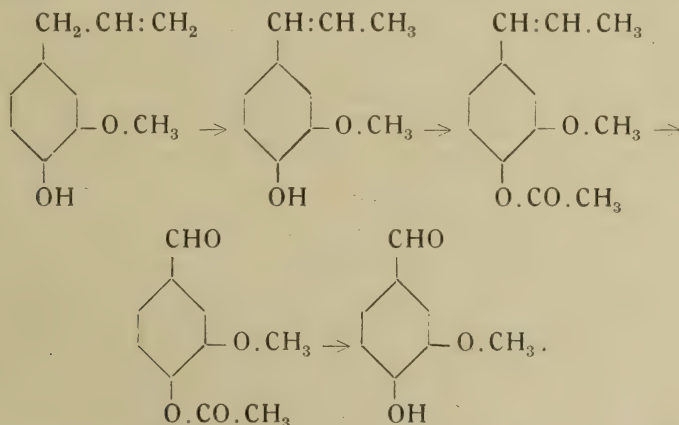
Safrol zu Heliotropin. Man muß also erst die Umlagerung der obigen Allyl-



verbindung in die isomere Propenylverbindung, das Isoeugenol



vornehmen. Vor der dann folgenden Oxydation zu dem Aldehyd ist es notwendig, das freie Phenolhydroxyl durch Einführung eines Säurerestes, am besten des Azetyls, zu verankern, da sonst die Oxydation bekanntermaßen leicht zu weit geht. Die Azetylierung erfolgt in üblicher Weise (Haarmann & Reimer, DRP. 57568), desgleichen die Oxydation (vgl. über letztere auch: Fritzsche, Verona Chemical Co., DRP. 207702). Den Schluß der Operationen bildet die Abspaltung des Säurerestes:



Beachtung verdienen Versuche, das Isoeugenol direkt zu Vanillin zu oxydieren, so durch Natriumsuperoxyd (Haarmann & Reimer, DRP. 93938), durch den elektrischen Strom (Heyden, DRP. 92007) usw. Besonders erfolgversprechend ist anscheinend die Oxydation mit Luft im ultravioletten Licht (Genthe, DRP. 224071), die sich auch bei der Oxydation des Anethols zu Anisaldehyd (s. o.) bewährt hat.

Als Verfälschungsmittel des Vanillins sind beobachtet worden: Azetanilid, Azetisoeugenol, Benzoesäure, Cumarin, Borsäure, Zucker u. a. m.

Phenylazetaldehyd. Behandelt man Zimtsäure mit Borsäure und Kaliumhypobromit, so erhält man das in Kalilauge schwer lösliche Salz des α -Oxyphenylpropionsäure- β -laktone $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{CH}-\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$, aus dem man leicht das



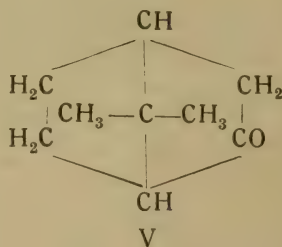
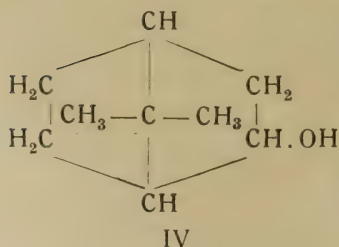
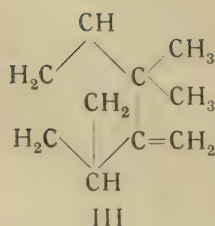
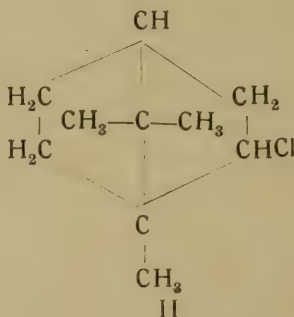
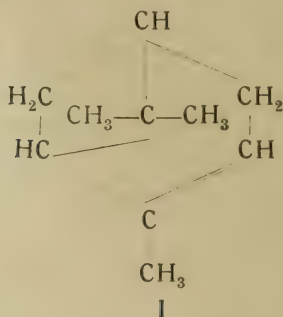
Lakton frei machen kann. Beim Schmelzen, besser bei der Destillation mit Wasserdampf, geht es glatt in reinen Phenylazetaldehyd über. Das Verfahren, von Erdmann herrührend, ist sehr gut ausgearbeitet. Der angenehm riechende Aldehyd ist unbeständig. Er oxydiert sich leicht zu der übelriechenden Phenylessigsäure und neigt zur Polymerisation, die man aber durch geeignete Maßnahmen verzögern kann.

Zimtaldehyd. Man schüttelt Benzaldehyd mit Azetaldehyd und Wasser bei Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO} + \text{CH}_3\cdot\text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$.

5. Ketone.

Kampfer wird durch partielle Synthese aus Pinen (Terpentinöl) hergestellt. Die Fabrikation lohnt sich nur bei hohen Kampferpreisen. Zwei Verfahren werden technisch ausgeführt.

1. Durch Einwirkung von HCl-Gas auf Pinen (I) erhält man dessen Chlorhydrat, d. i. Bornylchlorid (II), gelangt von ihm durch Abspaltung von Salzsäure zu Camphen (III) und oxydiert dieses zu Kampfer (V), wobei intermediär Borneol (IV) auftritt:



Das Terpentinöl wird gut gereinigt und sorgfältig entwässert. Es wird unter stärkster Abkühlung mit HCl-Gas gesättigt. Das ausgeschiedene Bornylchlorid (F: 125—127°) wird abgeschleudert. Die Ausbeute beträgt ca. 50 %. Zur Umwandlung in Camphen (F: 51—52°; Kp: 158,5—159,5°; D_{20}^{54} : 0,84224; n_D^{54} : 1,45514) existiert eine ganze Reihe von Verfahren, z. B. Kochen mit einem Gemisch von Soda, Kalk und Kalkhydrat (Terpinwerk, DRP. 228613), mit Soda und Kohle (Meyer, DRP. 272572), Erhitzen mit Borax (Roesler, DRP. 205295), mit Am-

moniak (Schering, DRP. 149791), mit Zinkoxyd und Ätznatron (Weitz, DRP. 243692). Besonders oft wird Phenol in Verbindung mit Alkalien (Ätznatron: Badische Anilin- und Sodafabrik, DRP. 189867; Kalk: Koch, DRP. 206619; Soda: Skita, DRP. 230671) zum gleichen Zweck vorgeschlagen. Die Ausbeute beträgt bei diesem Prozeß ca. 97 %. Das erhaltene Camphen muß chlorfrei sein. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs zum Kampfer, schon von Riban (Bl. [2] 24, 17) 1875 beobachtet, wird mit Chromsäuremischung durchgeführt, die Chromlauge elektrolytisch regeneriert. Nach diesem Verfahren wird zurzeit der größte Teil des künstlichen Kampfers erhalten.

2. Man führt das wie oben erhaltene Camphen durch Behandlung mit Essigsäure bei Gegenwart von Mineralsäure in Isoborneolazetat (s. d.) über, verseift den Ester durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und oxydiert das Isoborneol zu Kampfer. Als Oxydationsmittel dienen Chlor (Boehringer, DRP. 177290, 177291, 179738), Chromsäuremischung (Verley, Urbain, Feige, DRP. 220838; Ruder, DRP. 250743), Permanganat (Schering, DRP. 157590; Badische Anilin- und Sodafabrik, DRP. 197161; Semmler, B. 33, 3430), Luft bei Gegenwart von Kupfer als Kontaktsubstanz (Schering, DRP. 166306), der elektrische Strom (Austerweil, DRP. 217555), nitrose Gase, Salpetersäure u. a. m. Über Reinigung des Kampfers s. Hesse, DRP. 164507. Der erhaltene Kampfer ist inaktiv.

Jonon. Die Darstellung des Veilchenaromas, von Tiemann und Krüger in klassischen Arbeiten beschrieben, geschieht auch heute noch im wesentlichen nach den Angaben der Erfinder. Man kondensiert Citral mit Azeton zu Pseudojonon, d. i. 2,6-Dimethyl-undekatrien-(2, 6, 8)-on-(10):



$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$. Dieses Keton wird dann durch Behandlung mit Säuren zu den beiden strukturisomeren Jononen, die man als α - und β -Verbindung unterscheidet, umgelagert.

Die erstgenannte Operation vollzieht sich unter dem Einfluß alkalischer Agenzien wie Barytlösung (Tiemann, Krüger, B. 26, 2692; vgl. DRP. 73089), Natriummethylat (Stiehl, J. pr. [2] 58, 79, 84, 89; vgl. Tiemann, B. 32, 829), Alkaliamid (Bayer, DRP. 147839) usw. Am besten dürfte wohl Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei niedrigster Temperatur wirken (Slack, J. Ch. J. 36, 100). Das erhaltene Pseudojonon hat einen wenig charakteristischen Geruch. K_{p12} : 143—145°; D^{20} : 0,8984; n_D : 1,53346. Es ist ein Gemisch zweier Stereoisomere, die den beiden, gewöhnlich als a und b bezeichneten Citralen entsprechen:

Pseudojonon aus Citral a: K_{p20} : 159—163°; D^{20} : 0,8954; n_D : 1,5317;

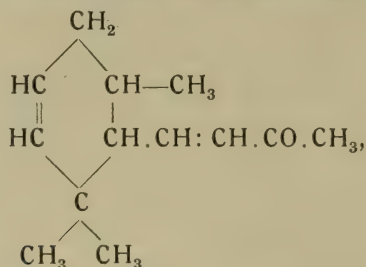
Pseudojonon aus Citral b: K_{p15} : 146—150°; D^{18} : 0,98; n_D : 1,53446.

Die Isomerisation des Pseudojonons führt im allgemeinen zu einem Gemisch der beiden strukturisomeren Jonone. Doch hat man es durch die Wahl der als Kondensationsmittel verwendeten Säure in der Hand, die Bildung des einen oder anderen Isomeren zu bevorzugen. α -Jonon, das seines feineren Geruchs wegen höher als die β -Verbindung geschätzt wird, entsteht vorwiegend mit konz. Phosphorsäure (Haarmann & Reimer, DRP. 129027), Ameisensäure (dies. Firma, DRP. 133563), am besten aber durch mehrtägiges Kochen mit Essigsäure oder durch ca. 15stündiges Erhitzen mit dieser Säure auf 150—160° unter Druck (Schultz, Göttelmann, DRP. 288688), β -Jonon durch hochprozentige Schwefelsäure in der Kälte (Haarmann & Reimer, DRP. 129027, 138100), während längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemisch beider Ketone liefert (Tiemann, B. 31, 868, 870; Glack, J. Ch. J. 36, 100). Die α -Verbindung kann durch konz.

Schwefelsäure in das Isomere, letzteres mit alkoholischer Kalilauge in erstere umgewandelt werden.

Von den Cyclocitralen ausgehend gelangt man durch Kondensation mit Azeton direkt zu den beiden Jononen (Haarmann & Reimer, DRP. 116637, 139959; Tiemann, B. **33**, 3722), ein Verfahren, das praktisch nicht ausgeführt wird. Auch die homologen Jonone, welche entstehen, wenn man das Azeton durch Methyläthylketon usw. ersetzt (Haarmann & Reimer, DRP. 150827), werden wohl kaum dargestellt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß der Riechstoff der Veilchenwurzel, das Ion, von dessen Erforschung Tiemann und Krüger (B. **26**, 2675) seinerzeit ausgingen,



(Kp₁₆: 144°; D₂₀: 0,939; n_D²⁰: 1,50173; α_D: + 33° 31') von Merling und Welde (A. **366**, 119) synthetisch erhalten worden ist.

Azetophenon und p-Methoxyazetophenon entstehen nach der Friedel-Craftsschen Reaktion durch Einwirkung von Azetylchlorid auf Benzol bzw. Anisol bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid oder von einem Gemisch aus Aluminiumspänen und Sublimat. Große Sorgfalt ist auf die Bereitung des Kondensationsmittels und auf Fernhaltung von Feuchtigkeit zu verwenden.

6. Phenole und Phenoläther.

Diphenyläther, nach den in der Übersicht angegebenen Verfahren leicht erhältlich, wird als billiger Ersatz für Geraniumöl verwendet. Nach gleichem Verfahren kann man auch die drei Phenyltolyläther gewinnen, welche kräftigen Wohlgeruch zeigen und z. T. in Frankreich als Riechstoffe gebraucht werden.

o-Tolylphenyläther: F: 21,5—22°; Kp_{738/5}: 267°; Kp₇: 120—121°;

m-Tolylphenyläther: Kp₇₃₈: 274,5°; Kp₇: 120—121°;

p-Tolylphenyläther: Kp_{745/5}: 277—278°; Kp₇: 122—123°.

Die Methyläther von Phenolen (p-Kresol, Eugenol, Isoeugenol, β-Naphthol) werden aus ihnen quantitativ mittels Dimethylsulfats bei Gegenwart von Alkalilauge erhalten (Ullmann, A. **327**, 104). Isoeugenolmethyläther entsteht auch aus Eugenolmethyläther durch Umlagerung beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf höhere Temperatur, am besten unter Druck. Wendet man amyalkoholische Lauge an, so genügt längeres Erwärmen am Rückflußkühler. Ohne Verwendung eines Lösungsmittels gelingt die Isomerisation, wenn man das Phenol mit überschüssigem Kali verschmilzt oder zweckmäßiger das gut getrocknete Kaliumsalz unter Luftabschluß, z. B. im Leuchtgasstrom einem Backprozeß aussetzt.

Isosafrol wird gewöhnlich durch bloßes Kochen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen; doch führt auch hier Erhitzen unter Druck schneller zum Ziel. Theoretisch genügt natürlich die Lauge zur Umwandlung beliebiger Mengen Safrol.

β-Naphtholmethyl- und -äthyläther erhält man in guter Ausbeute aus β-Naphthol, wenn man dieses mit den entsprechenden Alkoholen und konz. Schwefelsäure auf 215° erhitzt (Gattermann, A. **244**, 72).

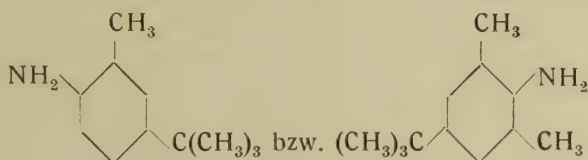
7. Nitroverbindungen.

Nitrobenzol, durch Nitrierung von Benzol im größtem Maßstab erhalten, ist ein Produkt der Teerfarbenindustrie. Es darf 15%ige Kalilauge beim Kochen nicht gelb oder braun färben (Nitrotoluole), anderenfalls es in der Seifenfabrikation nicht zu brauchen wäre. Es ist ein starkes Gift, das auch bei äußerlicher Applikation gefährlich wirken kann.

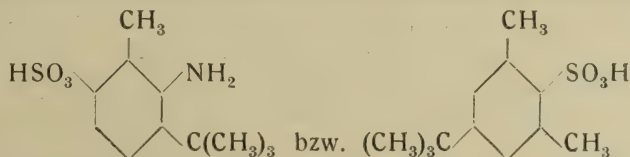
Moschus, künstlicher. Unter den künstlichen Moschusarten sind die Nitroprodukte des Pseudobutyltoluols und Pseudobutylxylois am häufigsten im Handel anzutreffen. Man stellt diese Kohlenwasserstoffe nach der Friedel-Craftsschen Reaktion aus Toluol (m-Xylol) und Isobutylchlorid her (Baur, B. 24, 2840; Noeltling, B. 25, 792), wobei sich die Isobutylgruppe $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ in Pseudobutyl $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ umlagert. Bedeutend zweckmäßiger ist aber ein Verfahren der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, welches auf der Einwirkung von Isobutylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$ auf Toluol (Xylol) bei Anwesenheit von wasserfreiem Aluminiumchlorid und etwas tertiärem Butylchlorid $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, das die Reaktion einleitet, beruht. Pseudobutyltoluol siedet bei $187-190^\circ$, Pseudobutylxylol bei $200-203^\circ$. Beide Kohlenwasserstoffe müssen vor der Nitrierung sehr sorgfältig gereinigt werden. Diese selbst, mit einer Mischung von konz. Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure vorgenommen, erfordert einige Vorsicht, um Nebenreaktionen (Oxydation) zu vermeiden. Der Handelsmoschus enthält häufig beträchtliche Mengen Azetanilid (bis 80%) als Verfälschung.

Weitere Ausgangsmaterialien für Moschuspräparate sind 2-Azeto-5-pseudobutyltoluol-(1) und 4-Azeto-5-pseudobutylxylol-(1,3). Darstellung aus Pseudobutyltoluol(xylol) nach Friedel-Crafts. Ersteres siedet bei $255-258^\circ$, letzteres bei 265° (F: 48°). Die Nitrierung ergibt die Ketonmoschusarten.

Auch 1-Methyl-3-pseudobutyl-benzonitril-(6) (F: 60°) und 1,3-Dimethyl-5-pseudobutyl-benzonitril-(2) (Pseudobutylxylolcyanid, F: 83°) geben nach Moschus riechende Nitroderivate (Cyanidmoschus). Zur Gewinnung der obigen Nitrile ersetzt man im Pseudobutyltoluidin(xylidin)



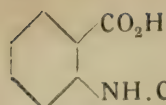
die NH_2 -Gruppe in üblicher Weise durch CN oder verschmilzt die Pseudobutyltoluol-(xylol)sulfosäure



mit Cyankalium. Schließlich sind auch Nitroderivate des Pseudobutyl-m-kresolmethyläthers und Pseudobutyl-m-kresolmethyläther-cyanids im Handel (Ambrettol-Moschus). Den erstgenannten Phenoläther (Kp: $222-224^\circ$) erhält man aus m-Kresolmethyläther mit Iso- oder Pseudobutylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Eine größere Anzahl anderer Moschusarten (Chlor-, Brom-, Jod-Dinitropseudobutylxylol, Trinitropseudobutylhydrinden, Dinitropseudobutylm-xylaldehyd = Aldehydmoschus) dürfte kaum jemals in den Verkehr gelangt sein.

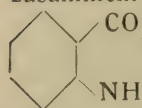
8. Basen.

Indol kann nach einer ganzen Reihe von Methoden in kleinem Maßstabe gewonnen werden. Im großen verschmilzt man Phenylglyzin-o-carbonsäure

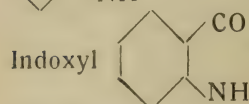


, erhalten durch Kondensation von Anthranilsäure mit

Chloressigsäure, das bekannte Zwischenprodukt bei der Fabrikation von künstlichem Indigo, bei Anwesenheit von Eisenspänen mit Alkalihydroxyd bei ca. 290° zusammen. Es bildet sich in der Schmelze zunächst Indoxylcarbonsäure



CH.CO₂H, welche leicht Kohlendioxyd abspaltet. Das entstehende



Indoxyl CH_2 unterliegt dann der Reduktion zu Indol, welches man

mit Wasserdampf übertreibt und einer mühsamen Reinigung unterwirft, um ihm den anhaftenden Fäkalgeruch zu entziehen¹⁾.

9. Schwefelverbindungen.

Die einzige, hierhergehörige Verbindung von Interesse ist das Allylsenföl. Es wird durch Kochen von Allylbromid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung leicht gewonnen. Hierbei bildet sich zunächst Allylrhodanid: $\text{CN} \cdot \text{SK} + \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2\text{Br} = \text{KBr} + \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$, das sich bei der Destillation in Allyliso-thiocyanat (Senföl) $\text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CS}$ umlagert. Allylbromid (Kp: 70—71°; D¹⁵: 1,436) entsteht in guter Ausbeute bei Einwirkung von Kaliumbromid auf Allylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure.

Nachweis und Prüfung der synthetischen Riechstoffe s. in Spezialwerken (s. Literatur).

Verwendung.

Die reinen Riechstoffe, wie wir sie künstlich erhalten, haben große, unverkennbare Vorteile vor den Gemischen, wie sie in den ätherischen Ölen vorliegen. Sie verkörpern das Geruchsprinzip in stärkster Konzentration. Sie sind leichter zu verarbeiten, weil ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, zumal die Löslichkeit genau bekannt und stets gleichbleibend sind, während die Zusammensetzung eines Öls stets innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Auch die Untersuchung der Kunstprodukte ist relativ einfach, während die der ätherischen Öle oftmals große Schwierigkeiten bietet. Die meisten künstlichen Riechstoffe lassen sich zudem viel billiger herstellen als die entsprechenden Naturprodukte. Ein gewisser Nachteil ist, daß der Geruch mancher einheitlicher Verbindungen eine gewisse Brutalität hat, die unangenehm empfunden wird, ähnlich wie ja auch reine Töne wenig erfreulich klingen und reine Farben vielfach als „schreiend“ von dem sensiblen Kulturmenschen abgelehnt werden.

Die synthetischen und künstlichen Riechstoffe sind deshalb zu einem großen Teil als Rohmaterialien zu betrachten, die ein Künstler, der Parfumeur, zur Erzielung harmonischer Geruchsakkorde in verschiedenster Weise kombinieren muß, zumeist mit den Naturprodukten. Fehler, die bei dieser Arbeit möglich sind, lassen sich bei einiger Vorsicht leicht vermeiden. So wird der Sachverständige nicht

¹⁾ Aus Steinkohlenteer isoliert man Indol, indem man die Fraktion 220—260° der sogenannten Schweröle in üblicher Weise von Phenolen und Basen befreit und dann mit Natrium oder Natriumamid behandelt. Es bildet sich eine Natriumverbindung des Indols, die man mechanisch von den Beimengungen trennt und durch Wasser zerlegt (Gesellschaft für Teerverwertung, DRP. 223304; Weißgerber, B. 43, 3520, 3525).

Vanillin mit Anthranilsäuremethylester in einem Parfüm zusammenbringen, da diese Substanzen miteinander zu einem gelben Produkt zusammentreten können. Durch geeignete Mischung der einheitlichen Riechstoffe gelangt man zu „künstlichen ätherischen Ölen“, die seit langem eine wichtige Rolle in der Parfümerie usw. spielen. Sie enthalten dieselben Bestandteile, und zwar in denselben Mengenverhältnissen wie die natürlichen Öle, also auch manche für die Bildung des charakteristischen Geruchs des betr. Öles entbehrliche Substanzen. Doch ist ihre Zusammensetzung stets gleichbleibend, und sie sind viel billiger als die natürlichen Öle, weil viele ihrer Bestandteile synthetisch oder aus wohlfeilen Ölen gewonnen werden. Hierher gehören: Bergamottöl (Erdmann, DRP. 122290), Cassieblütenöl (Schimmel, DRP. 139635, 150170), Ceylonzimtöl (Schimmel, DRP. 134789), Zitronenöl (Heine, DRP. 134788), Jasminblütenöl (Heine, DRP. 119890, 132425, 135822), Mandarinenöl (Schimmel, DRP. 125308), Neroliöl (Heine, DRP. 138922), Rosenöl (Schimmel, DRP. 126736), Ylang-Ylangöl (Schimmel, DRP. 142859). Die Verwendung von Indol und Skatol zur Herstellung künstlicher Blumengerüche s. Heine, DRP. 139822, 139869. Die Herstellung anderer Öle dieser Art (Hyazinthen-, Narzissen-, Goldlack-, Heliotrop-, Champaca-, Flieder-, Robinia-, Mäglöckchenöl) wird geheim gehalten. Manche Bestandteile dieser künstlichen Öle, wie die Terpenkohlenwasserstoffe dienen nur als Verdünnungs- und Streckungsmittel; andere wie Benzylbenzoat hindern das zu schnelle Verdunsten der flüchtigeren Riechstoffe und sind also Fixiermittel („Fixateure“). Letztere sind zumeist auch gute Lösungsmittel schwerlöslicher synthetischer Riechstoffe. Benzylbenzoat und Benzylcinnamat können z. B. sehr beträchtliche Mengen künstlichen Moschus aufnehmen. Auch viele Derivate von Glykolsäureester (Schmitz, DRP. 221854) und Azetylsalizylsäurealkylester (Sachsse, DRP. 288952) werden für dieselben Zwecke empfohlen.

Die synthetischen Riechstoffe finden, stets in Mischung mit Naturprodukten, ausgedehnte Verwendung in der Parfümeriefabrikation. In den Taschentuchparfüms liegen meist alkoholische Lösungen (Extraits) vor; doch sind auch seit langer Zeit alkoholfreie Parfüms unter verschiedenen Namen (Heikoblütenöle, alkoholfreie Blütendüfte usw.) im Handel. Sie zeichnen sich durch ungemeine Ergiebigkeit aus, so daß Spuren genügen, um Taschentücher und Kleidungsstücke auf lange Zeit zu parfümieren. Benzaldehyd, Heliotropin, Cumarin, Moschus Baur sind z. B. oft verwendete Bestandteile. In Toilettenwässern, Zimmerparfüms, Sachtpulvern sind gleichfalls oft synthetische Riechstoffe wichtigste Geruchsträger.

Ungemein viel werden die synthetischen Riechstoffe weiterhin in der Seifenfabrikation gebraucht, so das Nitrobenzol, Terpeneol, der künstliche Moschus, auch ω -Bromstyrol, die beiden erstgenannten als sehr beständige und billige Produkte, namentlich, um ordinären Seifen einen angenehmen Geruch zu verleihen und den üblen Eigengeruch zu verdecken, welcher den aus minderwertigen Rohstoffen (Tran, Abdeckereifetten) entstammenden Fettsäuren häufig anhaftet. Für bessere Seifen kommen bereits empfindlichere und feinere Riechstoffe (Linalylazetat, Terpinylazetat, Benzylazetat, Heliotropin, Zimtaldehyd) in Betracht, welche durch die Temperatur von ca 80°, die bei der Fabrikation selten überschritten wird, nicht geschädigt werden. Feinsten Toilettenseifen wird der Riechstoff in der Kälte mittels geeigneter Maschinen (Piliemaschinen) beigemischt. Hier sind es weniger die Kunstprodukte (Moschus, Vanillin, Heliotropin, Cumarin, Linalylazetat, Eugenol u. a.) als vielmehr manche Bestandteile der gleichzeitig gebrauchten ätherischen Öle, welche erhöhte Temperatur und raue Behandlung

nicht zu vertragen vermögen. Terpeneol kann durch Seife in wasserlösliche Form gebracht werden (Fritzsche, DRP. 207576).

Auch in Mundwässern, Zahnpasten, Zahnpulvern, Haarwässern, Brillantinen, Haarpomaden, Riechstiften, Hautpudern verwendet man die synthetischen Riechstoffe neben den Naturprodukten zum Parfümieren.

Manche synthetischen Riechstoffe werden schließlich ihrer therapeutischen Eigenschaften wegen in kosmetischen Präparaten gebraucht, so der Kampfer in spirituöser Lösung, das Senföl in Salben und Pflastern, das Benzylbenzoat α . Doch sind das seltene Fälle; meist bedient man sich der ätherischen Öle selbst zu gedachtem Zweck oder der aus ihnen isolierten Bestandteile (Menthol, Thymol, Eugenol), die sich durch antiseptische und antiparasitäre Kräfte auszeichnen.

Volkswirtschaftliches, Statistik.

Während sich in den von der Natur begünstigten romanischen Ländern die Erzeugung der natürlichen Riechstoffgemische zu hoher Blüte entwickelt hat, hat Deutschland dank seiner chemischen Industrie die Suprematie in der Fabrikation der künstlichen Riechstoffe erlangt und sich dadurch in einem gewissen Grade vom Ausland, namentlich von der südfranzösischen Industrie der ätherischen Öle, unabhängig gemacht. Nicht völlig, weil sich die partielle Synthese, welche die Naturprodukte nicht entbehren kann, häufig wirtschaftlicher als die komplette erwiesen hat. Dabei sind die natürlichen wohlriechenden Erzeugnisse keineswegs verdrängt worden. Ihr Verbrauch ist vielmehr gleichfalls gestiegen, weil man Kunst- und Naturprodukte zumeist vereinigen muß, um gute Parfüms zu erzielen und weil die Einführung der synthetischen Riechstoffe eine kolossale Vergrößerung des Verbrauchs an Parfüms zur Folge gehabt hat, eine Demokratisierung eines früher nur dem Luxus bevorzugter Kreise dienendes Gegenstands. Die synthetischen Riechstoffe tragen zum sozialen Fortschritt bei. Ihr Gebrauch geht parallel mit dem Aufblühen der Hygiene.

In Deutschland sind Leipzig und Umgebung, ferner Hamburg der Sitz der ätherischen Ölindustrie und der künstlichen Riechstoffe geworden. Nur eine Firma, Haarmann & Reimer, hat sich in Holzminden angesiedelt, weil sie eine walddreiche Umgebung zur Fabrikation ihres ursprünglich aus Coniferin hergestellten Vanillins brauchte. Wir geben im folgenden eine Liste der Fabriken, welche künstliche Riechstoffe herstellen, in alphabetischer Reihenfolge. Dieses Verzeichnis macht einerseits keinen Anspruch auf Vollständigkeit, andererseits enthält es viele Unternehmungen, die die Riechstofffabrikation nur nebenher betreiben.

- Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin;
- C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim;
- Chemische Fabrik Brugg, Brugg, Schweiz;
- Chemische Fabrik Cotta, E. Heyer, Cotta-Dresden;
- Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. Main;
- Chemische Fabrik Dr. Schmitz & Co., G. m. b. H., Düsseldorf;
- Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul b. Dresden;
- Chuit, Naef & Co., Genf;
- E. Erdmann, Leipzig-Lindenau;
- Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann im Elsaß;
- Franz Fritzsche & Co., Hamburg;
- Haarmann & Reimer, Holzminden;
- E. de Haën, Chemische Fabrik „List“, Seelze bei Hannover;
- Heinrich Hänsel, Pirna und Außig;

Heine & Co., Leipzig;
 Dr. Mehrländer & Bergmann, Hamburg;
 E. Merck, Darmstadt;
 Th. Mühlethaler, A.-G., Nyon;
 E. Sachsse & Co., Leipzig-Reudnitz;
 Schimmel & Co., Leipzig-Miltitz;
 Société Chimique des Usine du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier,
 Soc. anon., La Plaine (Schweiz) und St. Fons (Rhône);
 Société Française de l'Industrie Chimique, anct. Société Anglo-Française des
 parfums perfectionnés, Courbevoie b. Paris;
 Terpinwerk, G. m. b. H., Ürdingen a. Rhein;
 Vereinigte Chemische Fabriken A.-G., Schweinfurt.

Eine führende Rolle spielt in Deutschland die Firma Schimmel & Co. Die Handelsform der meisten Riechstofffabriken ist bei uns die der offenen Handelsgesellschaft, in der der Einfluß der Persönlichkeit des Leiters mehr zum Ausdruck kommt als bei der Aktiengesellschaft. Früher wurden alle Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen patentiert; in letzter Zeit ist man bemüht, die in mühsamer Arbeit gewonnenen Erfahrungen geheim zu halten, da sich der Patentschutz als ungenügend erwiesen hat, zumal viele künstliche Riechstoffe ihres hohen Preises wegen auch in kleinem Maßstabe fabriziert werden können. Die im großen erzeugten Riechstoffe sind allerdings sehr billig geworden. Vanillin, ursprünglich 7000 M. pro kg, wurde 1909 mit 30 M. bezahlt; der Preis des Cumarins ist von 500 auf 25 M. der des Heliotropins von 3000 auf 10—12 M., der des Terpeneols von 100 auf 2 M. gesunken.

Genaue statistische Angaben über Ein- und Ausfuhr synthetischer Riechstoffe lassen sich nicht geben, da sie in der amtlichen Statistik für das Deutsche Reich mit anderen, aus Ölen isolierten Riechstoffen zusammengefaßt werden. Es seien folgende Zahlen angeführt, die den Handel mit künstlichen Riechstoffen (Terpeneol, Vanillin, Anethol usw.) betreffen:

| | 1908 | 1909 | 1910 | 1911 | 1912 | 1913 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Einfuhr in dz | 113 | 161 | 179 | 173 | 184 | 225 |
| Ausfuhr in dz | 2800 | 4171 | 4270 | 4931 | 5788 | 6730 |
| Wert der Einfuhr in 1000 M. . | 259 | 316 | 348 | 338 | 350 | 439 |
| Wert der Ausfuhr in 1000 M. . | 3161 | 4158 | 5128 | 4905 | 5122 | 6289 |

Von der Ausfuhr des Jahres 1913 gingen 185 dz nach Frankreich, 1027 dz nach Großbritannien, 1842 dz nach den Vereinigten Staaten.

Literatur.

- O. Aschan, Chemie der alizyklischen Verbindungen. Braunschweig 1905, Friedr. Vieweg & Sohn.
 E. Böcker, Riechstoffe, Ergänzungswerk zu Muspratts Enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie, Tl. III, 2, S. 706. Braunschweig 1917, Vieweg & Sohn.
 G. Cohn, Die Riechstoffe. Braunschweig 1904, Vieweg u. Sohn.
 E. Gildemeister, Die ätherischen Öle. Miltitz b. Leipzig 1910. Schimmel & Co.
 A. Hesse, Über die Entwicklung der Industrie der ätherischen Öle in den letzten 25 Jahren; Festschrift Wallach. Göttingen 1909, Vandenhoeck & Ruprecht.
 Fr. Heusler, Die Terpene. Braunschweig 1896, Vieweg & Sohn.
 J. M. Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatika. Leipzig 1899, E. Balamus.
 R. Knoll, Synthetische und isolierte Riechstoffe. Halle a. S. 1908, W. Knapp.
 H. Mann, Die moderne Parfümerie. Augsburg 1912.

- F. W. Semmler, Die ätherischen Öle. Leipzig 1906—1907, Veit & Comp.
O. Simon, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe. Halle a. S. 1908,
W. Knapp.
O. Wallach, Terpene und Kampfer. Leipzig 1914, Veit & Comp.
S. f. Dokumente zu Englands Handelskrieg, Beilagen zu „Die Chemische Industrie“,
1915, 288; 1917, 1214, 1528; weiter die Geschäftsberichte der Firma Schimmel & Co. usw.

Abkürzungen.

- A. = Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the American chemical Society.
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la Société chimique de Paris.
Ch. N. = Chemical News.
Ch.-Ztg. = Chemiker-Zeitung.
C. r. = Comptes rendus de l'académie des sciences.
DRP. = Deutsches Reichspatent.
J. Ch. I. = Journal of the Society of chemical Industry.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. r. = Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft.
-

Kapitel 11.

Die in der Kosmetik gebräuchlichen Farbstoffe.

Von Dr.-Ing. Hans Truttwin-Wien.

Der Naturforscher Goethe schenkte uns das Wort:

„Die Menschen empfinden im allgemeinen eine große Freude an der Farbe, das Auge bedarf ihrer, wie es des Lichtes bedarf.“

Dieser Ausspruch unseres Altmeisters charakterisiert das ästhetische Gefühl, das im Menschen aller Zeiten und aller Kulturstufen gegenüber der Farbe herrschte. Es liegt in seiner Natur, sich und seine fabrikatorischen Erzeugnisse mit Farben zu schmücken; es ist dies, wie das Spiel des Riechsinn, ein Ausdruck des Rassengefühls; auch Tier und Pflanze gab die Natur prangendes Gefieder und farbige Blüten. Alle kraftvollen Farben der Spektralaris und die zartesten Übergänge des Regenbogens finden sich in der Fülle von Schmuck- und Lockfarben, in deren Mitte als lebenserhaltender Kern Blut und Blattgrün stehen. Das rote Hämin und das grüne Chlorophyll sind die Träger des Lebens.

Wie jedes der drei Reiche: Tierreich, Pflanzenreich und Mineralreich uns in mannigfachster Art in Farben entgegentritt, so liefert es uns auch die Farbstoffe für die Schmückung unserer Kleidung und für die Schönheitspflege unseres Körpers. Geschichtlich greift die Anwendung der Farbstoffe zur Bemalung des Körpers ins tiefe Altertum zurück¹⁾. Bei einigen Völkern, wie den Indianern, zeigt sich eine ausgeprägte Neigung, den Körper mit buntestem Farbensmuck zu zieren²⁾. Auch das Tätowieren gehört hierher. Dem modernen Menschen steht eine große Auswahl der verschiedensten Mittel zum Zwecke zur Verfügung und doch fordert der Geist der Zeit eine noch intensivere Hingabe der in Betracht kommenden Stellen, insbesondere der Farbenfabriken zur Vervollständigung der Farbpalette des darstellenden Künstlers, der galanten Dame und des sinnigen Parfümeurs. Für das „Mustrieren“, das künstlerisch-harmonievolle Kombinieren der Farbstoffe für Zeugdruck und Färberei stehen dem Fachmann die raffiniertesten Töne jeder Spektralfarbe in reicher Auswahl zur Verfügung, doch findet man bei den in der Kosmetik verwendeten Nuancen noch immer nicht den wünschenswerten Reichtum an Abwechslung.

¹⁾ Eine ausführliche Darlegung findet sich in H. Paschkis' Kosmetik für Ärzte, Wien 1911.

²⁾ Siehe Buschan, Die Sitten der Völker.

Es sind zwei Hauptforderungen, die an einen einwandfreien Farbstoff für die Kosmetik gestellt werden müssen: eine satte Deckkraft³⁾ bzw. Farbstärke, verbunden mit guter Lichtechtheit⁴⁾ und absolute Unschädlichkeit. Sie müssen ferner je nach ihrer Verwendung in Wasser, Sprit und Öl löslich oder emulgierbar sein.

A. Anorganische Farbstoffe.⁵⁾

Von den **weißen** Ingredienzien besitzt Bleiweiß (Perlweiß, Schieferweiß, Venezianerweiß, Holländerweiß, Hamburgerweiß, Kremserweiß, Eisenacherweiß), basisches Bleikarbonat, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, die größte Deckkraft, ist jedoch giftig⁶⁾, weshalb sich seine Verwendung in der Kosmetik verbieten sollte. Das Handelsprodukt ist selten einheitlich, es schwankt der Kohlensäuregehalt. Es wird nach vier verschiedenen Verfahren, dem holländischen, deutschen, französischen und englischen über das basisch essigsäure Oxyd hergestellt und muß sich in verdünnter Essigsäure in der Wärme lösen; ein etwaiger Rückstand deutet auf Verfälschung mit Schwerspat hin; auch mit Kreide, Gips und Ton wird es gefälscht.

Eine andere Metallverbindung, das Zinkoxyd (Zinkweiß, Flores Zinci), ZnO , erfreut sich eines großen Verwendungsgebietes. Es ist so gut wie ungiftig und bräunt sich durch Schwefelwasserstoff nicht. Es ist ein feines, reinweißes Pulver und wird durch Verbrennen von Zink dargestellt. Da es mit der Zeit Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, muß es trocken gelagert werden. Von Schwefelammonium darf es nicht gebräunt werden und muß in verdünnter Essigsäure ohne CO_2 -Entwicklung leicht löslich sein. Die verschiedenen Handelsorten werden mit „Grünsiegel“, „Gelsiegel“ usw. bezeichnet. Auf die Verwendung eines besonders reinen Präparates mußte stets Bedacht genommen werden. Nihilum album (weißes Nichts, Nix alba) ist unreines Handelszinkweiß.

Ein gleichfalls sehr feines, weißes Pulver ist das Wismutweiß (Perlweiß, Schminkweiß, Spanischweiß), basisches Wismutnitrat, $\text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot \text{NO}_3$, das seit altersher in der Schönheitspflege Verwendung findet. Es wird aus dem neutralen Wismutnitrat durch Zersetzung mit Wasser dargestellt und ist in seiner Zusammensetzung nicht konstant. Der Name Perlweiß gilt im Handel auch für den aus Austernschalen durch Brennen gewonnenen basisch-kohlensauren Kalk, sowie für Bleiweiß (s. o.).

Die drei bisher erwähnten Metallverbindungen sind die eigentlichen Farbtäger für weiße Kosmetika. Den Verbindungen der Metalloide und der Erdalkalien, wie Bariumsulfat, Magnesiumkarbonat, Kalziumkarbonat (und -sulfat) und Talk geht der Charakter eines Deckmittels ab, diese besitzen nicht den Glanz der Metallderivate und bilden mehr die Grundlagen für Puder und Schminken. Das wichtigste ist das Bariumsulfat, Barytweiß, Schwerspat, BaSO_4 , das als Kunstprodukt die Namen Schneeweiß, Blanc fixe, Permanentweiß, Mineralweiß, Neuweiß führt. Die feinst gemahlene Sorten des Minerals werden Flor- oder Blütenspat genannt. Nach DRP. 250 092 wird ihm durch Verschmelzen mit Natriumsulfat und Ausfällen aus der Schmelze durch Hinzugabe von Wasser größere Deckkraft verliehen. Künstlich wird es durch Umsetzen von Bariumchlorid mit Säure oder Salzen bei 70–80° gewonnen; im letzteren Falle erhält man einen amorphen Niederschlag von guter Deckkraft. Blanc fixe (en pâte) enthält ca.

³⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 794 (Ch. C. 1917, I, 145).

⁴⁾ Z. ang. Ch. 25, 2193.

⁵⁾ Ausführliche Angaben über die Mineralfarben finden sich in: F. Rose „Die Mineralfarben“, (F. Fischer, Chemische Technologie in Einzeldarstellungen), Spamer-Leipzig, 1916.

⁶⁾ Vgl. das Kapitel: Die Gifte in der Kosmetik.

20% Wasser und ist von größerer Deckkraft als das Pulver. Barytweiß ist in Wasser und verdünnter Säure so gut wie unlöslich und in reinem Zustand unschädlich.

Von **roten** Mineralfarben kommt hier nur das Quecksilbersulfid (Zinnober, Chinesischrot), HgS , in Betracht. Es kommt in der Natur als solches vor und wird künstlich auf trockenem oder nassem Wege (Vermillon-Z.) hergestellt, hat einen lebhaft scharlachroten Ton und wurde bereits 600 v. Chr. als Farbe benutzt. Das Mineral wird für kosmetische Zwecke nicht herangezogen und auch das Kunstprodukt verliert nach und nach seine Bedeutung, die es immer mehr Pigment-Teerfarbstoffen abtritt, die lichtbeständiger sind (Zinnober selbst dunkelt im Licht nach). Außer diesen wird auch noch das basische Bleichromat als Zinnoberersatz (-imitation) benutzt; meist werden dabei Teerfarbstoffe zum Nachfärben verwendet. Zinnober kann als ungiftig bezeichnet werden. Die Handelsmarken sind gelb-, rot- oder violettstichig. Er wird in der Nagelpflege auch als Poliermittel benutzt.

Von weit geringerer Bedeutung als die weißen Deckfarben und die roten anorganischen Farbstoffe sind die **blauen** und **grünen**. Es ist zunächst das Pariserblau (Berlinerblau, Stahlblau) zu nennen, das Ferroferriazyankalium ist und durch Umsetzung von Ferrosulfat mit Ferriazyankalium gewonnen wird. (Das lösliche Pariserblau enthält 3—5% Oxalsäure.) Zur Färbung von Seifen wird bisweilen auch Smalte benutzt, das ein Kalialuminiumsilikat, gefärbt mit Kobaltoxyd, darstellt. Ultramarin grün findet hier und da bei der Seifenfärbung Anwendung.⁷⁾

Von **gelben** Mineralfarben werden Chromgelb und Mennige verwendet. Chromgelb (Neurot, Kronen-, Kaiser-, Königs-, Leipziger gelb, Pariser-, Post-, Baltimore gelb, Chromorange, Neugelb, Zitrongelb, Gothaer-, Zwickauer-, Kölner gelb), Bleichromat, PbCrO_4 , gewinnt man durch Umsetzung eines Bleisalzes mit (bi-) chromsaurem Kalium. Man hat es durch Wahl verschiedener Bleisalze als Ausgangsmaterialien in der Hand, verschiedene Töne, rot-, gelb- und orangestichige, zu erzeugen. Die helleren Marken enthalten vorwiegend neutrales Bleichromat, während Gemische von neutralem und basischem Bleisalz als Ausgangsstoffe die dunkleren Sorten ergeben; ferner liefern verdünnte und auch kalte Lösungen hellere Produkte als konzentrierte oder heiße. Weitere Variationen der Töne werden durch Streckmittel, wie Gips, Ton oder Schwerspat, bisweilen Kieselgur, hervorgebracht. Diese Verfälschungen bleiben beim Behandeln des Handelsproduktes mit Kalilauge ungelöst. Die Farbe ist giftig. Mennige, das gleichfalls wie Chromgelb lediglich für Bühnenschminke in Betracht kommt, ist ein Oxydationsprodukt des Bleies, Pb_3O_4 , und wird durch Glühen von Bleikarbonat oder -oxyd bei Gegenwart von Sauerstoff gewonnen. Das schönste Produkt heißt Pariserrot, während man unter Orangenmennige oder türkischer Mennige mindere Qualitäten versteht. Verfälschungen mit Ziegelstaub kommen des öfteren vor. Ein Gelb von guter Haltbarkeit, intensiver Deckkraft und leuchtender Farbe ist Cadmiumgelb, Schwefelcadmium, CdS . Es wird durch Fällern von Cadmiumsalzlösungen, meist Sulfat, mit Schwefelwasserstoff dargestellt, wobei Niederschläge verschiedener Farbensattierungen, vom hellen Gelb bis zum Mennigrot, erhalten werden können⁸⁾.

Umbra und Ocker sind die hauptsächlichsten **braunen**, für die Kosmetik in Betracht kommenden Mineralfarben. Beide sind ungiftig. Umbra (cyprische Umbra) ist ein manganhaltiger Toneisenstein und unterscheidet sich von der unechten, Kölner Umbra (Kölnische Erde), die Braunkohle ist, durch ihre Unver-

⁷⁾ Rose, a. a. O. S. 173.

⁸⁾ Vgl. J. pr. Ch. 39, 412.

brennlichkeit. Ocker gehört richtiger zu den gelben Farben und ist Eisenoxydhydrat, z. T. mit Tonerde gemischt. Auf künstlichem Wege stellt man ihn aus Eisenvitriol durch Fällung mit Kalk dar⁹⁾. Geglühter Ocker ist rot und führt den Namen Englischrot. Erwähnt seien hier noch die Terra di Sienna, der Braunstein und der armenische Bolus.

Die Reihe der Mineralfarben kann mit den **schwarzen** Farben geschlossen werden, unter denen Lampenruß und Beinschwarz die wichtigste Rolle spielen. Sie sind amorpher Kohlenstoff und werden durch Verbrennung organischer Substanzen bei ungenügender Luftzufuhr dargestellt. Die chinesische Tusche ist ein Gemisch von Lampenruß mit Leimlösung.

B. Organische Farbstoffe.

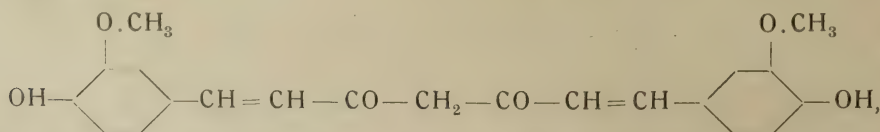
1. Natürliche organische Farbstoffe.

a) Pflanzliche Farbstoffe.

Wegen ihrer Unschädlichkeit werden sie oft und gern in der Kosmetik und Parfümerie benutzt, stehen jedoch im Konkurrenzkampf mit den Teerfarbstoffen, die meist eine intensivere Farbkraft besitzen.

Safflor¹⁰⁾ (Wilder Safran, Bastard Saffron, Safflower, Safran bâtard, Carthame) wird aus den Blumenblättern der Färberdistel (*Carthamus tinctorius* L.) gewonnen und besteht aus dem Gemisch eines gelben und eines roten Farbstoffes. Letzterer, der der wertvollere ist, 0,3—0,6%, i. d. Pflanze, zeichnet sich durch eine geringere Löslichkeit im Wasser gegenüber dem gelben Bestandteil aus. Er heißt Karthamin, hat die mutmaßliche empirische Formel $C_{14}H_{16}O_7$ und stellt in gereinigter Form als gewaschener Safflor die erste Handelsmarke dar. Die besten Sorten sind der persische und bengalische, die minderen der spanische und ungarische Safflor. Zur Gewinnung des Karthamins werden die Safflorblüten durch Waschen zunächst vom gelben Bestandteil, dem Safflorgelb, $C_{24}H_{30}O_{15}$, befreit und dann mit Alkali ausgezogen, der Farbstoff wird auf Baumwollstreifen bei Gegenwart von Säure niedergeschlagen, von der Baumwolle durch Alkali wieder abgezogen und aus der Lösung mit Säure gefällt. Er wird auf Tellern getrocknet und heißt dann Teller- oder Tassenrot (*Rouge en tasses, assiettes, feuilles, écailles*). Safflorkarmin ist eine alkalische Karthaminlösung. Außer in Alkalien ist Karthamin noch in Alkohol löslich; von Äther wird es nicht, von Wasser kaum aufgenommen. Als Blattschminke kommt ein mit Karthamin imprägniertes Papier in den Handel. Fard de la Chine ist eine Schminke, bestehend aus Talg und Karthamin.

Curcuma¹¹⁾ (Gelbwurz, gelber Ingwer, Safran d'Inde, Turmeric) ist der gepulverte gelbe Wurzelstock der in Indien, China und Ostindien heimischen Pflanze *Curc. longa* und *rotunda* und enthält als färbendes Prinzip einen gelben Farbstoff, das Curcumin:



das sich in Alkalien leicht, in Wasser schwieriger löst. Es kommt in einer Menge von 3—4% in der Wurzel vor, aus der es mittels Äther extrahiert wird.

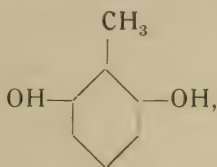
⁹⁾ S. DRP. 295 209.

¹⁰⁾ Ann. 58, 357; Ann. 136, 117; Ann. ch. ph. (3), 25, 337; Soc. 97, 1415.

¹¹⁾ Ber. 3, 609; Ber. 3, 625; Ber. 3, 713; Ber. 5, 1103; Ber. 6, 196; Ber. 14, 485; Ber. 30, 192; Ber. 39, 2269; Ber. 43, 2163; Ann. 44, 297; Ann. ch. ph. 4, 77, 360; Soc. 85, 63.

In der Kosmetik wird es bisweilen, z. B. zum Färben von Seife, verwendet.

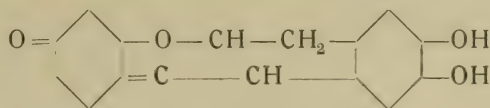
Orseille¹²⁾ (Persio, Oricello, Archyl, Orchilla, Cudbear, Pourpre française, Orseillekarmin) ist neben Lackmus der wichtigste Flechtenfarbstoff. Die besten Handelssorten liefern Madagascar, Sansibar, Ceylon und Mozambique. Der Hauptbestandteil der Orseille ist das Orcin,



das bei Gegenwart von Luft und Ammoniak in Orcein, einem Gemenge des roten $C_{28}H_{24}N_2O_7$ und des gelben $C_{21}H_9NO_5$ übergeht. Dieses ist ein karminrotes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver. Zur Gewinnung des Farbstoffes werden die Flechten einer Gärung unterworfen; wird der dabei entstehende Brei eingetrocknet, so heißt das Produkt Persio bzw. Cudbear, das hauptsächlich aus Schottland auf den Weltmarkt gelangt. Orseillepurpur ist ein eingedickter Extrakt. Das teure Orseille wird oft verfälscht, wozu Rot- und Blauholz und auch künstliche Farbstoffe herangezogen werden¹³⁾.

Es ist ein beliebtes Färbemittel in der Kosmetik, besonders für Parfüms.

Fernambukholz¹⁴⁾ (Pernambukholz, Brasilholz, Sappanholz, boi de Fernambouc, Brazilwood) ist eine Gattung Rotholz, das in Brasilien und Jamaica seine Heimat hat. Das färbende Prinzip ist Brasilin, das durch Oxydation in das rote Brasilein



übergeht. Brasilin ist die entsprechende Leukoverbindung.

In der Kosmetik wird der Fernambuk-Aluminiumlack für rote Schminken geringerer Sorte bisweilen verwendet.

Safran¹⁵⁾ (Azafran, Crocus, Saffron) stellt die getrockneten Narben von *Crocus sativus* dar und erscheint als dunkelorange farbenes Pulver, das den Farbstoff Crocetin in Form eines Glukosids (Crocine, Polychroit) enthält, im Handel. Es ist leicht in Wasser und auch in Alkohol, Äther und Alkalien mit gelber Farbe löslich. Das Crocetin gewinnt man aus dem wäßrigen Auszug der Pflanze durch Kochen mit Salzsäure bei Ausschluß von Sauerstoff, z. B. im Kohlensäurestrom. Der österreichische Safran ist der schönste, dann folgen der englische, französische und spanische; die persischen und türkischen Handelssorten haben infolge ihrer minderen Beschaffenheit an Beliebtheit verloren. Infolge seines hohen Preises wird Safran mit den verschiedensten Mitteln verfälscht: mit anderen Drogen, wie Curcuma oder rotem Sandelholz, die einen Zusatz von anorganischen Stoffen, wie Gips, Schwerspat, Kalk u. ä. erhalten; er wird ferner mit Sirup, Glyzerin, Gelatine und Fetten beschwert; die bereits ausgezogene Droge wird des öfteren mit künstlichen Farbstoffen nachgefärbt; einzelne von diesen, wie das Dinitrokresol gelangen als Safransurrogat auf den Markt.

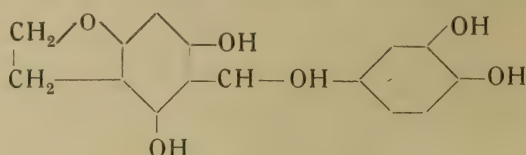
¹²⁾ Ann. ch. ph. (2) 47, 238, (3) 24, 315; Ber. 7, 247; Ber. 8, 1649; Ber. 37, 4693; M. f. Ch. 11, 227.

¹³⁾ Ch. C. 1910, I, 1061.

¹⁴⁾ Ber. 9, 1883; 15, 2343; 17, 375; 17, 683; 18, 1138; 20, 3365; 21, 3009; 22, 1547; 23, 1430; 25, 18; 27, 524; 32, 1024; Ann. ch. ph. 66, 225; J. Ch. Soc. 1901, 1396; M. f. Ch. 12, 187; 14, 56; 15, 139; 16, 193; 27, 743.

Für die Kosmetik hat Safran beim Färben von Seifen und Parfüms große Bedeutung erlangt.

Katechu¹⁶⁾ (Cachou, Cutch, Gambir). Mit diesen Namen werden Extrakte gewisser gerbstoffhaltiger Pflanzen bezeichnet. Die wichtigsten Sorten sind das Pegukatechu (Mimosen-, Akazienkatechu), das aus dem Kernholz von *Acacia catechu* stammt, das Gambirkatechu, das früher, fälschlich für ein Mineralprodukt gehalten, als *Terra japonica* bezeichnet wurde und aus der Frucht der Arecapalme gewonnen wird, und schließlich das aus den Samen ausgekochte Palmkatechu. Das färbende Prinzip ist Katechin, dessen Konstitution von Kostanecki festgestellt hat:



Es wird durch Extraktion der Droge und Umkristallisieren gewonnen. Aus dem farblosen Katechin bildet sich die Katechugersäure. Durch Oxydation der Verbindungen entsteht die Japonsäure, ein brauner Farbstoff. Katechin ist in Alkohol, Äther und heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Katechu hat adstringierende Eigenschaften und wird in der kosmetischen Chemie der Zahnwässer und Seifen benutzt.

Sandelholz¹⁷⁾ (Barwood, Camwood, Gabanholz, Pon Gaban) ist das Kernholz gewisser Baumpflanzen, wie *Pterocarpus santalinus* und *P. indicus*, das den roten Farbstoff Santalin von unbekannter Konstitution in einer Menge von etwa 17% enthält. Dieser wird dem Holz mit Äther entzogen; der Rückstand wird in Alkohol gelöst, das Santalin als Bleisalz isoliert, dieses mit Schwefelsäure zersetzt und die filtrierte Lösung eingeeengt. Außer in Alkohol und Äther, ist der Farbstoff leicht in Essigsäure löslich.

Zum Färben von flüssiger Schminke und von Mund- und Zahnpflegemitteln wird das rote Sandelholz (*Lignum santali rubrum*) vielfach benutzt. Gleichfalls für flüssige Schminken findet eine Abkochung von

Zedernholz Verwendung, die jedoch untergeordnete Bedeutung besitzt. Die

Ratanhia-Tinktur hingegen wird öfters in der Kosmetik benutzt, infolge ihrer adstringierenden Eigenschaft z. B. für Mundwässer, ferner, um farblosen, von Natur aus wasserhellen Parfüms eine angenehme geringe Färbung zu erteilen (ähnlich der Crocustinktur, s. o.).

Ein in der Kosmetik zum Färben von Pomaden, Schminken, Zahnwässern, Seifen, Haarölen, Tinkturen usw. vielfach benutzter Farbstoff ist das

Alkannin¹⁸⁾. Die Rinde der Alkannawurzeln enthält bis 6% dieses prachtvollen Farbstoffes, der sich in Alkohol, Äther und Ölen mit schön roter Farbe löst. Er ist äußerst farbkraftig und stellt eine amorphe, harzige Masse dar. Er scheint ein Dioxymethylanthrachinon, $C_{15}H_{14}O_4$ bzw. $C_{15}H_{12}O_4$ zu sein.

Ein pflanzlicher Farbstoff im weitesten Sinne ist die Kakaomasse, die zum Braunfärben von Seifen, Pomaden u. dgl. nicht selten benutzt wird und die

¹⁵⁾ A. Ph. 252, 139; Ch.-Ztg. 30, 217, 299; Ber. 46, 1973; 48, 1653.

¹⁶⁾ M. f. Ch. 2, 547; Ann. 96, 337; 128, 285; 134, 118; 186, 327; J. Ch. Soc. 1902, 1160; Ann. Pharm. 24, 215; 31, 72; 37, 306, 320, 336; Ber. 13, 694; 35, 1867; 2408, 2410; 39, 4007; 40, 720; 41, 2860.

¹⁷⁾ A. Ch. (2) 51, 193; Z. ang. Ch. 17, 883; J. Ch. Soc. 101, 1070; Ber. 7, 1798; 12, 14; DRP. 41 184; Ann. 62, 150; 72, 320; 74, 226; C. r. 104, 1722; J. Ph. 19, 53.

¹⁸⁾ Dingl. pol. Journ. 152, 59; 153, 158; Ber. 20, 2428; Ann. 62, 141; Z. österr. Apoth.-Ver. 40, 1001.

gemahlenen Kakaokerne darstellt. Eine andere braune Farbe pflanzlichen Ursprungs, die zum Färben von Seifen und Parfüms vielfach dient, ist Zuckercouleur, Karamel. Zucker schmilzt bei ca. 200° zu einer dunkelbraunen, in der Kälte erstarrenden Flüssigkeit; soll diese auch in der Kälte dickflüssig bleiben, so wird etwas Wasser vor dem Erkalten zugesetzt. Zuckercouleur hat ein starkes Färbevermögen.

Vielfacher Verwendung zum Grünfärben kosmetischer Produkte, wie Seifen, Pomaden, Parfüms, Brillantinen usw. erfreut sich das

Chlorophyll¹⁹⁾. Die Isolierung des Blattgrüns ist, im Gegensatz zu den Anthocyanen²⁰⁾, den Farbstoffen der Blüten und Beeren, verhältnismäßig einfach. Meist werden Brennesseln hierzu benutzt, die ca. 5% Extrakt liefern.

Chlorophyll ist ein Mg enthaltender Ester, der sich bei der Behandlung mit Alkalien in Methylalkohol, dem Alkohol Phytol und die Karbonsäuren Chlorophylline spaltet. Einwirkung von Säure führt es in das von Mg befreite Phäophytin über. Man nimmt Chlorophyll als aus zwei Komponenten, a und b, bestehend an, die sich durch eine verschiedene Oxydationsstufe voneinander unterscheiden.

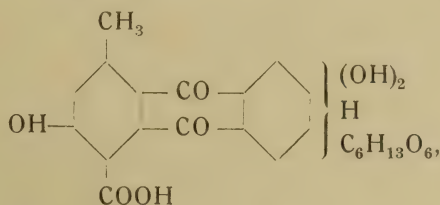
Die Extraktion der Blätter wird mit Alkohol ausgeführt. Das Rohchlorophyll wird durch Benzol gereinigt und ergibt das Reinchlorophyll, das mit verschiedenen Fetten, wie Palmkernfett oder das bessere Schweinefett, gestreckt wird, bevor es in den Handel kommt; es löst sich in Ölen, Wachsen, Seifen, Fetten, Benzol und Mineralölen. 1⁰/₁₀₀ Chlorophyll, Seifen zugesetzt, erteilt diesen eine schöne grüne Farbe; geringere Mengen wirken farbverdeckend, „bleichend“ auf die Seife.

Durch Verseifung des öllöslichen Rohchlorophylls mit Ätznatron erhält man das sprit- und wasserlösliche Produkt.

Durch DRP. 106 724 wird die Gewinnung eines hell- bis dunkelbraunen Farbstoffes aus Birkenrinde geschützt, der sich für die Kosmetik in mancher Hinsicht gut eignen soll.

b) Tierische Farbstoffe.

Von diesen kommt lediglich Karmin in Betracht. Es wird aus der Cochenille²¹⁾ (Coccionella, Coccus Cacti), einer auf Disteln lebenden Schildlaus, der sog. Nopalschildlaus, gewonnen und zwar lediglich aus den durch trockene Hitze oder heißes Wasser getöteten Weibchen. Der färbende Bestandteil, der Karmin, ist die eiweißhaltige Tonerdekalkverbindung der Karminsäure,



die als Alkalisalz bis zu 50% in der Cochenille vorkommt. Er wird durch Fällung mit Alaun aus den wäßrigen Auszügen gewonnen. Der Karmin, dessen beste Handels-

¹⁹⁾ Ann. 27, 296; C. r. 33, 699; Z. physiol. Ch. 3, 339; 4, 193; 5, 75; Ber. 29, 2877; 34, 1687; 47, 2832; Ann. 350, 1, 48; 354, 205; 355, 1; 358, 205, 267; 371, 1, 33; 373, 227; 378, 1, 18, 73; 380, 148, 154, 177; 382, 129; 385, 156, 188; 387, 317; 390, 269; 396, 180; 400, 182, 217.

²⁰⁾ Ann. 401, 189; 408, 1; Ber. 47, 2831. Ch.-Ztg. 1916, 108; 1916, 478; Ber. d. ph. G. 1915.

²¹⁾ Ber. 18, 1969; 19, 328; 20, 959; 42, 1611, 1922; 43, 1389; Ann. 64, 1. A. ch. (2), 8, 250.

marke der Carmin nakarat ist, wird infolge seines hohen Preises vielfach gefälscht, wozu Ton, Steinchen u. dgl. benutzt werden²²⁾.

Karmin (Karmoisinrot) ist ein wichtiges und vielbenutztes Vehikel in der kosmetischen Chemie und dient fast allein zur Rotfärbung der hierfür geeigneten Kosmetika. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch leicht in Ammoniak²³⁾.

2. Künstliche organische Farbstoffe.

Die natürlichen Farbstoffe haben auf manchen Gebieten ihrer Anwendung das Feld vor den Kunstprodukten mit der Zeit räumen müssen und sind z. T. ganz vor ihnen verdrängt worden. Die Harmlosigkeit der Pflanzenfarben teilen die Teerfarbstoffe oft nicht, doch sind diese jenen an Farbkraft und Echtheit²⁴⁾ meist überlegen; in dem Maße, wie zu diesen beiden Eigenschaften bei der Auswahl der Farbstoffe auch die höchst wichtige der Unschädlichkeit hinzutreten wird, werden die Teerfarben immer mehr und mehr für die kosmetische Chemie herangezogen werden. Es müßte dem Bestreben mehr wie bisher Geltung verschafft werden, für die Kosmetik bestimmte Teerfarbstoffe in großer Auswahl und mit besonders detaillierten Hinweisen auf ihre Verwendbarkeit in den Handel zu bringen, die den Anforderungen auf Lichtechtheit, Farbstärke, Unschädlichkeit und Wohlfühlheit völlig genügen. Auf die physiologische Prüfung der Teerfarbstoffe müßte wie in der Pharmazie bzw. Therapie auch in der Kosmetik mehr Wert gelegt werden, wie es bisher geschah. Es dürfte einem eingehenderen Studium auch dieses Zweiges wissenschaftlicher Erkenntnis mancher praktische Erfolg beschieden sein.

Die bisher verwendeten Teerfarbstoffe gehören verschiedenen Klassen an.

Nitrosofarbstoffe.

Grün. Das Eisensalz des 1-nitroso-2-naphtol-6-sulfursäuren Natriums, das im Handel als Naphtolgrün B (Vert Naphtol B, Grün P L), 4,²⁵⁾ vorkommt, wird bisweilen zum Färben von Seifen benutzt; es ist leicht in Wasser löslich.

Nitrofarbstoffe.

Gelb. Pikrinsäure, 5, (Trinitrophenol) und Naphtolgelb, 7, das Kalium- oder Natriumsalz der 2-4-Dinitro-1-naphtol-7-sulfosäure, werden vielfach in der Kosmetik zum Färben benutzt. Das letztere kommt in den Handel auch unter den Bezeichnungen: Naphtolgelb S, Naphtolgelb S extra conc., Naphtolgelb FYAS, Naphtol Yellow, Citronin A, Schwefelgelb S, Jaune acide, Jaune acide C, Jaune OS; Pikrinsäure ist giftig und löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Naphtolgelb dagegen ist in Wasser leicht löslich.

Monoazofarbstoffe.

Rot. Brillantdoppelscharlach 3 R, Doppelscharlach extra S, Brillantponceau 4 R, Doppelbrillantscharlach S, Scharlach 2 R extra conc., Ecarlate brillante, Ecarlate PR, 176, sind die verschiedenen Handelsnamen für 2-Naphtylamin-6-sulfosäure-azo-Naphtol- α -sulfosäure. Der Farbstoff ist in Wasser mit gelbroter Farbe löslich.

Orange. Mandarin G²⁶⁾, Orange II, Orange Nr. 2, Orange P, Orange extra, Orange A, Orange G, Säureorange, Goldorange, 145, sind die Bezeichnungen für

²²⁾ Siehe auch E. Valenta, Die bunten Druckfarben, 1914.

²³⁾ Einen in Wasser und Ammoniak löslichen Farbstoff aus Leder schützt das DRP. 303 599.

²⁴⁾ Z. ang. Ch. 25, 2193.

²⁵⁾ Die Zahlen hinter der Farbstoffnamen beziehen sich auf die Nummern in G. Schultz, Farbstofftabellen, Berlin 1914. Die Handelsnamen sind diesem Werke entnommen.

²⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Gen.-Mittel 4, 968; 5, 241.

Sulfanilsäure-azo- β -Naphthol, einem wenig giftigen, in Wasser orangefarben löslichen Farbstoff.

Gelb. m-Sulfanilsäure-azo-Diphenylamin ist das im Handel befindliche Metanilgelb²⁶⁾ extra, Metanilgelb GR extra conc., Metanilgelb O, Metanilgelb PL, Viktoria-gelb O dopp. conc., Orange MN, MNO, Jaune M, Tropäolin G, Jaune Metanile extra, Jaune Metanile 230, Metanil Yellow, 134, das ein giftiges, in Wasser orangefarben lösliches Pulver darstellt. Echtgelb, 137, das auch die Handelsbezeichnungen Säuregelb, Solidgelb, Neugelb führt und in Wasser mit gelber Farbe löslich ist, ist das Na-Salz der Amidoazobenzol-Disulfosäure. Es dient u. a. zum Färben von Seifen. Zwei weitere Farbstoffe für den gleichen Zweck sind die Nitrierungsprodukte des Nitrosamins von Diphenylamin-orange: Indischgelb R, 140, auch als Azoflavin RS, 3 R conc., Curcumein extra, Citroninmarken, Jasmin SF conc., Jaune 15, Jaune indien R bezeichnet, und Indischgelb G, 141, für das die weiteren Handelsnamen: Azogelb 3 G conc., conc., Azogelb, M, O, J, Azo Yellow, Azoflavin S, S neu, Azosäure gelb, Jaune indien G, extra, 25, J, JJ extra, Jaune brillant, Helianthin, Citronin G, Citronine, 2AEJ üblich sind. Sie stellen braune, in Wasser kaum, in Alkohol leicht lösliche Pulver dar.

Braun. Säureanthracenbraun R, 88, ist ein Monoazofarbstoff aus Pikraminsäure und substituierten Phenylendiaminsulfosäuren, der in Wasser löslich ist.

Disazofarbstoffe.

Rot. Der aus o-Amidoazotoluol und β -Naphthol erhältliche Farbstoff kommt in den Handel unter den Namen Sudan IV, Fettponceau, Fettponceau R, Ponceau 3B, Scharlach BBB fettlöslich, Rouge P 1566, 232, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und fetten Ölen. Säureanthracenrot G²⁷ ist gleichfalls ein sehr farbkraftiger Disazofarbstoff, der bisweilen zur Seifenfärbung benutzt wird. Der Farbstoff aus Amidoazotoluol und α -Naphthol-4-sulfosäure, das Tuchrot B, 233, ist in Wasser und Alkohol mit schön roter Farbe löslich.

Braun. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin entsteht in der Hauptsache ein Disazofarbstoff aus diazotiertem m-Phenylendiamin mit unverändertem Ausgangsprodukt, das Bismarckbraun, 283, das unter den verschiedensten Namen in den Handel kommt: Vesuvium, Manchesterbraun, Lederbraun A, B, Exzelsiorbraun, Phenylbraun G conc., 2 G conc., Braunsalz G, Dunkelbraunsalz G, Brun A, Brun extra, Brown Y. Es ist in Wasser und Alkohol löslich. Ein anderer, besonders für Seifenfärbung benutzter brauner Farbstoff ist das Disazoprodukt von Naphthionsäure und Resorcin, das Echtbraun, Resorcindunkelbraun, 213, des Handels. Es ist in Wasser löslich.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Rot. Bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin, o- und p-Toluidin mit Arsensäure oder Nitrobenzol entsteht das unter den verschiedensten Handelsnamen bekannte Fuchsin, 512, das sich in Wasser und Alkohol mit prachtvoll roter Farbe löst und, trotzdem es nicht ungefährlich ist, vielfach zum Färben von Cosmeticis benutzt wird.

Grün. Malachitgrün, 495, das in einer großen Reihe von Handelsnamen auf dem Markt erscheint, unter denen Diamantgrün B, Solidgrün krist. O, Neugrün krist., Chinagrün krist. die bekanntesten sind, ist ein in Wasser und Alkohol löslicher Farbstoff, der durch Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin dargestellt wird und mittlere Lichtechtheit besitzt. In der chemischen Konstitution dem Malachitgrün ähnlich, ist Brillantgrün, 499, das gleichfalls in Alkohol und Wasser löslich ist.

²⁷⁾ S. Schultz-Heumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, 4. Teil, S. 2429.

Violett. Ein oft gebrauchter violetter Farbstoff ist das Methylviolett, 515, das durch Oxydation von Dimethylanilin bei Gegenwart von Kupferchlorid entsteht und verschiedene Handelsnamen besitzt: Dahlia B, Violet de Paris, Violet au Méthyl B, Violet JB extra, Violet au Méthyl 2B, B extra conc. und vor allem Methylviolett B und 2B, Méthylviolett BBN, Methylviolett BO, V3, BO, bläulich rötlich. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Säureviolett, 529, 530, Formylviolett, Guineaviolett ist ein in Alkohol und Wasser löslicher Farbstoff, der in der Kosmetik bisweilen Verwendung findet, z. B. zum Färben von Seifen. Patentblau A und Ketonblau 4 BN Lsg., 543, 545, und 547 sind gleichfalls für die Seifenfärbung verwendete Farbstoffe. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich. Für Patentblau bestehen noch die Handelsnamen: Neptunblau BG, Brillantsäurenblau V, Säureblau G und Tetracyanol V, SF.

Xanthonfarbstoffe.

Diese Klasse ist die Hauptlieferantin der künstlichen in der Kosmetik bisher verwendeten Farbstoffe. Sie zeichnen sich durch große Farbkraft, bisweilen durch Fluoreszenz aus.

Rot. Die Eosine²⁸⁾, Erythrosine und Phloxin, 587—593, ferner die prachtvollen Rhodamine, 570—574, vor allem B und C, werden zur Färbung von Parfüms, Seifen, Mundcosmetics usw. vielfach benutzt. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, jedoch ist Phloxin in alkoholischer Lösung ungeeignet. Ein grünlich-gelber Farbstoff dieser Klasse, das Uranin, 585, findet gleichfalls öfters Anwendung und stellt ein gelblichbraunes, in Wasser lösliches Pulver dar.

Von den Azinfarbstoffen

ist Safranin, 679, zu nennen, das sich in Wasser mit roter Farbe, in Alkohol außerdem mit gelbroter Fluoreszenz löst. Im Handel sind folgende Marken: Safranin O, S, G extra, S, F, S. extra G, S. G extra, GGS, S, S. BOOO, GOOO, S. FF extra Nr. 0, S. conc., S. AG, AGT extra, S. OOF, RAE, Safranine J2E, Safranine Prima, Safranine Y extra, Safranine extra conc., Brillantsafranin G, Safranin MP.

Anthrachinonfarbstoffe.

Grün. Durch Kondensation von Chinizarin mit p-Toluidin wird ein 1,4-Di-p-toluidinanthrachinon erhalten, dessen Sulfurierungsprodukt unter dem Namen Alizarincyaningrün E, G extra, K in Pulver und in Teig, 865, in den Handel kommt, von denen die beiden erstgenannten zum Färben von Seifen oft benutzt werden. Sie sind in Wasser und in Alkohol löslich.

Blau. Dibrom- α -amidoanthrachinon liefert mit p-Toluidin erhitzt und dann sulfuriert das Alizarinreinblau B, 855, das gleichfalls zum Färben von Seifen Anwendung gefunden hat; in Wasser und in Alkohol ist es löslich.

Violett. Wird bei der Kondensation von Chinizarin mit p-Toluidin (s. b. Alizarincyaningrün) nur die eine OH-Gruppe des Chinizarins angegriffen, so erhält man nach dem Sulfurieren das Alizarinirisol R und B, 852, das in Alkohol und in Wasser löslich ist und gleichfalls zum Färben von Seifen benutzt wird.

Indigotin*), 874, ist ein in der kosmetischen Chemie beliebter Farbstoff, der jedoch meist in Form seiner Sulfosäure, da er als solche in Wasser löslich ist, zum Färben von Seifen, Pudern, Schminken, seltener von Parfüms, Verwendung findet.

C. Die Anwendung der Farbstoffe.

Ist im vorhergehenden Abschnitt die Färbung der Kosmetika vom Gesichtspunkte der gebräuchlichen Farbstoffe aus betrachtet worden, so soll in diesem

²⁸⁾ Ch. C. 1906, I, 576.

*) Erschöpfende Literaturhinweise siehe H. Truttwin, Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe, Berlin 1920.

von den Verwendungsgebieten für die Farbstoffe die Rede sein; dieser beleuchtet demnach mehr die praktische Seite des Kapitels²⁹⁾.

Seifen. An die hierfür benutzten Farbstoffe werden nicht geringe Anforderungen gestellt. Die meisten Seifen erfordern durchaus alkalibeständige Farbstoffe; es werden meist Teerfarbstoffe verwendet, soweit diese bisher die natürlichen Farben verdrängt haben. Von einzelnen Farbenfabriken bzw. jenen Firmen, die die Teerfarbstoffe für die Zwecke der chemisch-kosmetischen Technologie weiterverkaufen, werden für die gleichen Farbstoffe andere Handelsbezeichnungen gewählt, als sie für die Textilveredlungsindustrie gebräuchlich sind, wodurch die Beziehungen zwischen Handelsnamen und Konstitution schwer ermittelbar sind; es ist in dieser Abhandlung auch nur von jenen Farbstoffen die Rede, bei denen diese Beziehungen klar, also ohne geheime Handelsnamen verdeckt, sind³⁰⁾.

Als rote Farbstoffe kommen in Betracht: Zinnober, Zinnoberersatz, Alkannin, Karmin, Englischrot (für Seifen milderer Art), Mennige, Chromrot; ferner Rhodamin, Brillant-Doppelscharlach 3 R, Eosin, Fuchsin, Safranin, Tuchrot B, Säureanthracenrot G. Gelbe Farbstoffe: Ocker, Kadmiumgelb, Curcuma, Echtgelb, Naphtholgelb, Metanilgelb, Säuregelb R und G³¹⁾. Es sollte selbstverständlich vermieden werden, das giftige Chromgelb zu verwenden. Für Orangefärbung kommen Mandarin G und Viktoriagelb in Betracht. Grüne Farbstoffe: Chlorophyll, Malachit-, Brillantgrün, Alizarincyaningrün G extra u. E, Alkaliechtgrün B und G, Naphtholgrün B, Mischungen von blauen und gelben Farbstoffen. Blaue Farbstoffe: Ultramarin, Smalte, Alizarinreinblau B. Für braune Färbungen werden Ocker, Umbra, Zuckercouleur, Katechu, Braunstein, Kakaomasse, Bismarckbraun, Säureanthracenbraun benutzt. Für violette: Säureviolett, Alizarinirisol R, Methylviolett oder Mischungen von blauen und roten Farbstoffen.

Mineralfarben werden meist mit etwas Öl angerieben und in dieser Form der Seifenmasse zugesetzt. Die löslichen Farbstoffe werden in wenig Wasser oder Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und bei kalter Verseifung während des Verseifens, bei heißer Verseifung nach dieser zugesetzt.

Schminken und Puder. Der meist verwendete Farbstoff für rote Schminken und Puder ist der Karmin. Ferner gehören hierher Zinnober, Karthamin, Eosin. Blaue Farbstoffe: Berlinerblau, Indigo, Ultramarin. Für gelbe bzw. braune Schminken wählt man Ocker, Umbra, selten das Mehl der Saubohne und des Bärlappsamens, ferner Abkochungen von Zedern-, Sandelholz und Ratanhiawurzel für flüssige Schminken³²⁾. Auch Chromgelb und Sienna finden zum Braunfärben Verwendung. Für schwarze Schminken kommen Kienruß und Beinschwarz in Betracht. Für die seltenen grünen Schminken wird Chlorophyll benutzt.

Für Pomaden werden meist folgende Farben angewendet: Alkannin für Rot, Cadmiumgelb für Gelb, Chlorophyll für Grün, Umbra und Kakaomasse für Braun und Kienruß für Schwarz.

Parfüms. Die Auswahl der richtigen ästhetisch angenehmen Färbung ist hier mehr wie bei den meisten übrigen Cosmeticis sehr schwierig. An und für sich farblose Zubereitungen werden mit Auszügen von Ratanhiawurzel oder Crocus schwach gefärbt; für intensivere gelbe Töne wird gleichfalls meist Crocus benutzt. Zur Rotfärbung dient Karmin oder Orseille, zur Braunfärbung außer Ratanhiatinktur noch Zuckercouleur. Chlorophyll ist der wichtigste grüne, Indigotin der

²⁹⁾ Siehe auch das Kapitel: „Chemische Technologie der Kosmetika“.

³⁰⁾ Farbenzeitung 1912, 1827.

³¹⁾ Siehe auch Z. f. öff. Ch. 1913, 334.

³²⁾ Seifensieder-Ztg. 1918, 371.

wichtigste blaue Parfümfarbstoff. Wichtig ist, daß die Parfümfarbstoffe keine Flecke auf Taschentüchern und dgl. hinterlassen dürfen.

Mund- und Zahncosmetica werden meistens rot gefärbt, wozu außer Karmin und rotem Sandelholzextrakt auch Phloxin bisweilen Verwendung findet.

Die große Gruppe der Haarfärbemittel ist Gegenstand eines anderen Kapitels.

Für die Nagelpflege kommen Zinnober, Karmin und Alkannin in Betracht.

Es sei nur noch ein Wort über die Färbung der Zahnmassen u. dgl. gesagt, da diese, streng genommen, auch in die kosmetische Chemie hineingreifen. Zur Gelbfärbung setzt man 10% rohe Titansäure, zur Rotbraunfärbung 10% Nickel-oxydul zur Grundmasse, die z. B. aus Quarz, Feldspat und etwas Kalziumphosphat besteht, hinzu. Gebißplatten werden meist mit Karmin gefärbt, seltener mit roten Alizarinfarbstoffen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß einzelne Farben und zwar die gelben, braunen, roten und grünen die Eigenschaft besitzen, für die ultravioletten und violetten Strahlen des Sonnenlichtes undurchlässig zu sein. Man macht von dieser Eigenschaft Gebrauch, indem man Terra di Siena, Ocker und Bolus rubra als Zusatz zu Sonnen- und Gletscherpudern benutzt. Auch Chininbisulfat hat dieselbe Wirkung³³⁾. Über Resorbierbarkeit der Farbstoffe vgl. das Kap. „Physiologische Chemie der Haut“³⁴⁾.

Literatur.

- Altmann-Menzel, Die Maske des Schauspielers, 1906.
 H. Th. Bucherer, Die Mineral-, Pflanzen- und Teerfarben, 1913.
 —, Die Teerfarbstoffe (Götschen) 1904, Neuauflage in Vorbereitung.
 —, Lehrbuch der Farbenchemie, Leipzig 1914.
 J. Buck, Die Schminkkunst, Zürich.
 A. H. Church, The Chemistry of Paints and Paintings, 1901.
 Church-Ostwald, Farben und Malerei (aus Sammlung maltechnischer Schriften III).
 A. Eibner, Malmaterialienkunde, 1909.
 P. Friedländer, Fortschritte der Teerfabrikation, 12 Bde., 1877—1916.
 J. Formanek, Spektralanalytischer Nachweis künstl. organ. Farbstoffe, 1913.
 Georgievics-Grandmougin, Lehrbuch der Farbenchemie, 1913.
 J. G. Gentile, Lehrbuch der Farbenfabrikation, 1906.
 R. Hoffmann, Ultramarin, 1902.
 F. Linke, Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel, 1908.
 Munkert, Die Normalfarben, 1905.
 Möhlau-Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, 1908, Neuauflage in Vorbereitung.
 Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe.
 Ostwald, Farbenatlas.
 Post, Chem.-techn. Analyse, 1909.
 H. Rose, Die Mineralfarben (F. Fischer: Chemie in Einzeldarstellungen).
 M. A. Rosenstiehl, Traité de la couleur au point de vue physique, physiologique et esthétique, comprenant l'exposé de l'état actuel de la question de l'harmonie des couleurs, Paris 1913.
 Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1909.
 G. Schultz, Farbstofftabellen, 1914.
 Witt-Lehmann, Chemische Technologie der Gespinnstfasern, 1910.
 A. Zart, Farben und Farbstoffe, 1915.
 G. Zerr-R. Rübenkamp, Handbuch der Farbenfabrikation, 1909.

³³⁾ C. r. 156, 1844.

³⁴⁾ Ber. d. d. bot. Ges. 26a, 772; Ch. C. 1909, I, 1767; Bioch. Zeitschr. 42, 440; 50, 418; 58, 213.

Kapitel 12.

Über den Alkohol.

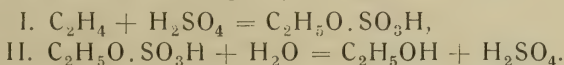
Von Dr.-Ing. F. F. Nord und Prof. Dr. C. Neuberg-Berlin-Dahlem.

1. Vorkommen.

Alkoholhaltige Flüssigkeiten waren schon den ältesten Völkern bekannt; denn zuckerhaltige Materialien unterliegen bei ungehemmtem Luftzutritt leicht der geistigen oder alkoholischen Gärung, wobei der Zucker verschwindet und der charakteristische Äthylalkohol an seine Stelle tritt. Auf diese Weise wird Alkohol in erheblichem Umfange in der Natur erzeugt. Dementsprechend findet er sich, wenn auch nur in minimalen Mengen, im Erdboden, in Wässern und in der Atmosphäre. Das Vorkommen kleiner Mengen von Alkohol wird auch für diabetischen Harn, für Blut und tierische Gewebe, für Steinkohlenteer und einige Pflanzenteile angegeben; in letzteren hat man ihn außerdem in Esterform nachgewiesen.

2. Bildungsweisen und Darstellung.

Synthetisch kann der Äthylalkohol nach den allgemeinen Bildungsreaktionen primärer Alkohole erhalten werden. Von besonderer Bedeutung ist aber der Aufbau, der von Äthylen bzw. Acetylen ausgeht. Es ist gelungen, das erstgenannte Gas, welches bei der trockenen Destillation von Kohle neben anderen gasförmigen Produkten auftritt, aber auch durch Reduktion von Acetylen gewonnen werden kann, durch Einleiten in mäßig warme konzentrierte Schwefelsäure in Äthylschwefelsäure umzuwandeln, welche durch Kochen mit Wasser unter Rückgewinnung der Schwefelsäure Alkohol ergibt¹⁾:



Die große Säuremenge jedoch (450 kg für 1 hl Alkohol) verbietet die praktische Ausbeutung der Reaktion. Auf diese Weise ist, da das Äthylen selbst aus seinen Elementen aufgebaut werden kann, auch der Äthylalkohol synthetisch gewonnen. Der so erhaltene Spiritus wurde, wegen seiner Provenienz aus einem Umwandlungsprodukte der Steinkohle „Mineralspiritus“ genannt.

Reiner Alkohol bildet sich ferner bei der Reduktion von Acetaldehyd mit Natriumamalgam²⁾ oder Nickel im Wasserstoffstrom bei 140°³⁾. Da der Acetaldehyd neuerdings im großen aus Calciumkarbid über das Acetylen gewonnen wird,

¹⁾ Fritzsche, C. J. **20**, 266, 1897; **35**, 637, 1912.

²⁾ Berthelot, C. r. **40**, 102, 1855.

³⁾ Sabatier und Senderens, C. r. **137**, 301, 1903.

indem letzteres unter dem Einflusse einer Kontaktmasse die Elemente des Wassers addiert und so Aldehyd liefert ($\text{CH} : \text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3.\text{CHO}$), hat der Äthylalkohol dieser Herkunft, der Karbidsprit, bereits Bedeutung erlangt. In der Schweiz wird in den Lonsawerken nach diesem Verfahren Alkohol erzeugt.

Die Darstellung des Alkohols, welche bisher in größtem Maßstabe durchgeführt wird, beruht auf der Vergärung verschiedener Zuckerarten, insbesondere der Glukose und Fruktose, und namentlich des Rohrzuckers, der zuvor in die beiden erwähnten Hexosen zerlegt wird.

Die alkoholische Zuckerspaltung erfolgt nach der Gleichung:



Außer Äthylalkohol entsteht eine Reihe von Nebenprodukten, welche verschieden sind je nach den Begleitstoffen des angewendeten Zuckers und dem Verlaufe der Gärung; so höhere Alkohole, namentlich Amylalkohole $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, Bernstein-säure (0,5—0,7%), Glycerin (2,5—3,5% des Zuckergewichtes). Die Bildungsweise dieser Nebenprodukte ist erst in jüngster Zeit aufgeklärt worden, und zwar der Entstehungsmechanismus der Fuselöle von Ehrlich¹⁾, der des Glycerins von Neuberg²⁾. Außer den vorerwähnten Stoffen treten bei den Gärungen in der Praxis noch Spuren von Fettsäuren, Estern sowie Acetaldehyd auf.

Der obigen Gärungsgleichung entsprechend, sollten aus 100 Teilen C_6 -Zucker 51,11 Teile Alkohol und 48,88 Teile Kohlensäure hervorgehen. Infolge Entstehung der oben erwähnten Nebenprodukte der Gärung fällt jedoch die Alkoholausbeute immer etwas niedriger aus. Die Menge Zucker, die nicht in Alkohol und Kohlensäure zerlegt, sondern zur Bildung von Nebenprodukten herangezogen wird, beträgt 5—6%; ferner wird ein Teil auch zum Aufbau der Hefe benutzt, die während der Gärung wächst. Selbst bei Gärversuchen im kleinen, die mit allen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden, erhält man aus 100 Teilen reinen Zuckers nicht mehr als 48—49 Teile Alkohol³⁾, d. h. 2—3% Defizit.

Je nach der Art der Begleitstoffe und insbesondere der Menge Wasser, die bei der Verarbeitung gegorener Flüssigkeiten den resultierenden Produkten beige-mengt ist, führt das Erzeugnis verschiedene nicht ganz einheitlich verwendete Namen; nämlich Lutter, wenn durch einfache Destillation gewonnen, (mit einem Gehalt bis 40% Alkohol), Branntwein (mit 40—60, höchstens 70% Äthylalkohol, vorwiegend für Genußzwecke bestimmt), Spiritus oder Weingeist (das zu Brenn-zwecken und gewerblicher Benutzung dienende Gemisch von 70—90% Alkohol) und kurzweg Alkohol (stärkere Gemenge mit über 90% Äthylalkohol). Bei der Destillation der Gärungsprodukte gehen der Alkohol, ein Teil des Wassers, Acetaldehyd und die Fuselöle, die bei ca. 128° sieden, in die Vorlagen über, während als Rückstand in der Blase die in den (unten zu besprechenden) Rohstoffen enthalten gewesenen Eiweißkörper und deren Umwandlungsprodukte, Hefezellen, unzersetzte Stärke, Zellulose usw. verbleiben; in ihrer Gesamtheit werden diese Stoffe mit dem Namen „Schlempe“ bezeichnet.

Als Ausgangsmaterial für die Spritgewinnung wählt man nicht — weil das viel zu kostspielig wäre — reinen Traubenzucker oder Fruktose, sondern Stoffe, aus denen diese zunächst erzeugt und dann sogleich weiter vergoren werden.

¹⁾ Ehrlich, *Bio. Z.* **18**, 391, 1909.

²⁾ Neuberg und Färber nebst Reinfurth, *Bio. Z.* **78**, 238, 1916; **92**, 234, 1918.

³⁾ K. Windisch, „Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines“. S. 17. Stuttgart 1906.

Hauptsächlich kommen 4 Arten von Rohprodukten für die Spiritusbereitung in Betracht¹⁾:

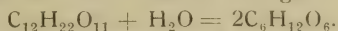
- a) stärkemehlhaltige Stoffe wie Kartoffeln, Gerste, Reis, Hirse, Kastanien, Bananen (verwandt sind die Inulin führenden Vegetabilien),
- b) zuckerhaltige Stoffe, nämlich:
 - a) Früchte, welche Trauben- oder Fruchtzucker enthalten,
 - β) Rohr- oder Rübenzucker sowie die Melassen von deren Verarbeitung,
 - γ) milchzuckerhaltige Substanzen und
 - δ) die Sulfitablaugen, in denen hauptsächlich Glukose vorkommt²⁾,
- c) zellulosehaltige Rohstoffe wie Holz und Torf³⁾,
- d) schon vergorene Flüssigkeiten, z. B. Wein oder Bier, aus denen Alkohol durch einfache Destillation gewonnen wird.

Einen Überblick über die einzelnen Operationen gewinnt man, wenn man die stärkemehlhaltigen Rohstoffe der Betrachtung zugrunde legt. Man hat dann für die Darstellung des Alkohols folgende Prozesse zu unterscheiden:

1. Bildung einer zuckerhaltigen Lösung aus dem stärkemehlhaltigen Ausgangsmaterial;
2. Zerlegung des Zuckers in dieser Flüssigkeit durch die Gärungserreger;
3. Abscheidung eines Destillats aus dem Gärgut;
4. Rektifikation des gewonnenen Rohsprits.

Geht man von anderen, oben angeführten Ausgangsmaterialien aus, so kann sich die Darstellung vereinfachen: Bei Verwendung von zuckerhaltigen Stoffen fällt der unter 1. beschriebene Prozeß fort, und man beginnt sogleich mit Vorgang 2; handelt es sich um die Weiterverarbeitung bereits vergorener Flüssigkeiten, so setzt dieselbe bei 3 ein.

Zu 1. Die Stärke läßt sich unter dem Einfluß bestimmter Enzyme in einen Maltose genannten Zucker überführen, welcher weiterhin unter der Einwirkung der Maltase durch Aufnahme von 1 Mol Wasser in 2 Mol Glukose übergeht:



Das Mittel der Verzuckerung, dessen man sich in der Technik zumeist bedient, ist die Diastase. Sie ist in gereinigtem Zustande ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Reaktion und gehört zu den Enzymen, die früher als „ungeformte“ Fermente bezeichnet wurden. Sie bildet sich beim Keimen der Cerealien, findet sich auch im Speichel und im Saft der Pankreasdrüse. Für die Verzuckerung der Stärke wird keine reine Diastase hergestellt, sondern es wird der ganze Getreidekeim verwendet. Dieses gekeimte Korn heißt Malz. Das vorzugsweise benutzte Gerstenkorn führt, nachdem es gekeimt hat, den Namen Gerstenmalz⁴⁾. Mit solchem Malz bildet man Zucker durch direktes Maischen geeigneter Stärkelösungen oder z. B. aus Kartoffeln nach Umwandlung derselben mit gespanntem Wasserdampf in einen homogenen Brei, in dem die Stärke in verkleistertem Zustande vorhanden ist. Die enzymatische Umwandlung der Maltose in Traubenzucker besorgt teils das Malz, teils die später zugegebene Hefe.

Zu 2. Man setzt der Zuckerlösung Hefe zu und läßt die Gärung⁵⁾ bei einer Tem-

¹⁾ Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technol. II. Berlin 1904.

²⁾ Hägglund, „Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol“, Braunschweig 1915.

³⁾ Feilitzen und Tollens, B. 30, 2577, 1897. Vor dem Kriege wurde in Amerika zur Erzeugung von Spiritus aus Holz eine große Fabrik errichtet und nach diesem Verfahren mit Erfolg gearbeitet. (Fóth, Ch. Z. 1913, 1221, 1297; v. Demuth, Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 786.) Auch gelang es in neuerer Zeit, die Sulfitlauge der Zellulosefabrikation, von deren Zuckergehalt (2,5%) etwa 3% vergärbar ist, auf Spiritus zu verarbeiten. (Eckström, Svensk kemisk Tidskrift, 1909 Nr. 7.)

⁴⁾ Das einfachste Verfahren zu seiner Darstellung besteht darin, die Gerste in einem dunklen Raum bei 15° in etwa 12 cm hoher Schicht keimen zu lassen.

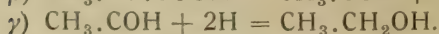
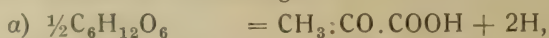
⁵⁾ Außer der alkoholischen Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten sind noch die Milchsäure- und Buttersäuregärung zu erwähnen. Erstere besteht in der Spaltung von 1 Mol Zucker in 2 Mol Milchsäure; auf ihr beruht beispielsweise das Sauerwerden der offen an der Luft stehenden Milch. — So erwünscht diese Milchsäuregärung unter Umständen sein kann, so schädlich ist die von den Buttersäurebazillen hervorgerufene Zersetzung, bei der außer der genannten übel riechenden Säure Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt werden.

peratur unterhalb 33° sich vollziehen. Die Gärung der Maische dauert 3—4 Tage und verrät sich äußerlich durch Entwicklung von Kohlensäure und das damit verbundene Schäumen der Flüssigkeit sowie durch Temperatursteigerung.

Was die theoretische Deutung¹⁾ der Vorgänge bei der alkoholischen Gärung anlangt, so ist dieselbe erst in jüngster Zeit befriedigend gelungen. Sie ist lange Gegenstand wissenschaftlich bedeutsamer Streitfragen gewesen, so insbesondere zwischen Pasteur²⁾ und Liebig³⁾. Der erstere faßte die Gärung als einen rein physiologischen Akt auf, der an das Leben der Hefezellen untrennbar geknüpft ist und durch den Stoffwechsel der Zellen selber bewirkt wird. Liebig hingegen sah den Vorgang als eine rein chemische Reaktion an ohne hierfür genügende Beweise beibringen zu können. Später (1897) sind solche von Buchner⁴⁾ geliefert worden. Es ist ihm gelungen, durch Auspressen von Hefe, die mit feinem Sand zerrieben wird, einen Saft zu gewinnen, der frei von Hefezellen ist und dennoch eine kräftige Gärtätigkeit entfaltet. Eine solche läßt sich auch dann noch konstatieren, wenn man den Saft in vacuo eindampft und die trockene Masse wieder auflöst.

Die Gärung wird verursacht durch eine Substanz, welche an den Eiweißkörpern haftend, zu den Fermenten zählt; sie führt den Namen „Zymase“. Die Hefezellen sind nur insofern an dem Gärungsvorgange beteiligt, als sie die Zymase erzeugen. Die Gärung selbst ist ein rein chemischer Prozeß, bei dem zwar das zuckerspaltende Agens von der Hefezelle erzeugt und in ihrem Protoplasma aufgespeichert wird, jedoch auch außerhalb desselben zur Wirkung gelangen kann.

Eine dritte Phase in der Erkenntnis der alkoholischen Gärungsvorgänge ist durch die Entdeckung der Brenztraubensäuregärung durch Neuberg (1910) eingeleitet. Sie läßt sich charakterisieren als die Epoche, deren Streben auf den Einblick in die feineren Vorgänge des Gäraktes gerichtet ist. Der Zerfall des Zuckers in Kohlensäure und Äthylalkohol, wie ihn die klassische Gärungsgleichung zum Ausdrucke bringt, ist chemisch unverständlich. Er muß über Zwischenstufen führen. Zwei derselben, Brenztraubensäure und Acetaldehyd, sind durch die Arbeiten Neubergs und seiner Mitarbeiter⁵⁾ mit Sicherheit festgestellt. Ferner hat sich ergeben, daß die Zymase nicht einheitlich, sondern ein Komplex verschiedener Fermente ist. Einer derselben, Karboxylase genannt, bewirkt die Zerlegung der Brenztraubensäure in Kohlensäure und Acetaldehyd, ein weiteres ist an der Hydrierung des letzteren zum Alkohol beteiligt. Die letzten Stufen der Gärung werden durch die Gleichungen



wiedergegeben. Wesentlich ist, daß aller Alkohol über die Aldehydstufe entstanden ist. Kleine Mengen Acetaldehyd sind ein normales Gärprodukt.

Zu 3. Die vergorene Maische, in welcher die Konzentration des Alkohols 18% nicht überschreitet, wird zur Trennung des entstandenen Alkohols von den übrigen Stoffen einer Destillation unterworfen. Hierbei verwendet man Kolonnenapparate verschiedenen Baues⁶⁾, die nach den Grundsätzen der Rektifikation und Dephleg-

¹⁾ Vgl. auch E. Buchner, H. Buchner, und M. Hahn „Die Zymasegärung“, München und Berlin 1903; ebenso Maerker's Handbuch d. Spiritusfabrikation herausgegeben von M. Delbrück, Berlin 1908.

²⁾ Pasteur, A. Ch. (3) 58, 323.

³⁾ Liebig, „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikulturchemie und Physik“, Braunschweig 1840; A. 29, 100; 30, 250, 363.

⁴⁾ Buchner, B. 30, 117, 1110, 1897; 31, 568, 1898; 33, 3311, 1900.

⁵⁾ Neuberg u. Mitarbeiter, Bio. Z. 1910—1919.

⁶⁾ Ferd. Fischer, Handbuch d. chem. Technol. II.

mation eingerichtet sind und es ermöglichen, direkt einen ca. 90%igen Spiritus zu erhalten. Den Zusammenhang zwischen Siedetemperatur (°C) und Alkoholgehalt der Flüssigkeit bzw. des Dampfes veranschaulicht die nachstehende durch E. Dönitz erweiterte Tabelle von Grönings¹⁾.

Tabelle I.
Grönings Tafel, erweitert durch E. Dönitz.

| Siede- tempe- ratur °C | Alkoholgehalt | | | | Siede- tempe- ratur °C | Alkoholgehalt | | | |
|---------------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| | der Flüssigkeit | | des Dampfes | | | der Flüssigkeit | | des Dampfes | |
| | Vol.- Proz. | Gew.- Proz. | Vol.- Proz. | Gew.- Proz. | | Vol.- Proz. | Gew.- Proz. | Vol.- Proz. | Gew.- Proz. |
| 99,0 | 1,0 | 0,8 | 13,0 | 10,5 | 83,3 | 46,0 | 38,8 | 84,1 | 78,4 |
| 98,2 | 2,0 | 1,6 | 28,6 | 23,5 | 83,1 | 47,0 | 39,7 | 84,3 | 78,7 |
| 97,4 | 3,0 | 2,4 | 35,0 | 29,0 | 83,0 | 48,0 | 40,7 | 84,6 | 79,0 |
| 96,6 | 4,0 | 3,2 | 39,9 | 33,3 | 82,9 | 49,0 | 41,6 | 84,8 | 79,3 |
| 95,9 | 5,0 | 4,0 | 43,4 | 36,5 | 82,8 | 50,0 | 42,5 | 85,1 | 79,6 |
| 95,2 | 6,0 | 4,8 | 46,7 | 39,5 | 82,7 | 51,0 | 43,5 | 85,3 | 79,9 |
| 94,5 | 7,0 | 5,6 | 49,8 | 42,3 | 82,6 | 52,0 | 44,4 | 85,5 | 80,2 |
| 93,9 | 8,0 | 6,4 | 52,3 | 44,7 | 82,5 | 53,0 | 45,4 | 85,7 | 80,4 |
| 93,3 | 9,0 | 7,2 | 54,5 | 46,8 | 82,4 | 54,0 | 46,3 | 86,0 | 80,7 |
| 92,6 | 10,0 | 8,0 | 57,2 | 49,4 | 82,3 | 55,0 | 47,3 | 86,2 | 81,0 |
| 92,1 | 11,0 | 8,9 | 59,0 | 51,2 | 82,1 | 56,0 | 48,3 | 86,4 | 81,2 |
| 91,5 | 12,0 | 9,7 | 60,8 | 53,0 | 82,0 | 57,0 | 49,2 | 86,6 | 81,5 |
| 91,1 | 13,0 | 10,5 | 62,4 | 54,6 | 81,9 | 58,0 | 50,2 | 86,9 | 81,8 |
| 90,6 | 14,0 | 11,3 | 64,0 | 56,2 | 81,8 | 59,0 | 51,2 | 87,1 | 82,0 |
| 90,2 | 15,0 | 12,2 | 65,4 | 57,7 | 81,7 | 60,0 | 52,2 | 87,3 | 82,3 |
| 89,7 | 16,0 | 13,0 | 66,8 | 59,1 | 81,6 | 61,0 | 53,2 | 87,5 | 82,5 |
| 89,3 | 17,0 | 13,8 | 68,0 | 60,4 | 81,5 | 62,0 | 54,2 | 87,6 | 82,7 |
| 89,0 | 18,0 | 14,6 | 69,2 | 61,6 | 81,4 | 63,0 | 55,2 | 87,8 | 83,0 |
| 88,6 | 19,0 | 15,4 | 70,3 | 62,8 | 81,3 | 64,0 | 56,2 | 88,0 | 83,2 |
| 88,3 | 20,0 | 16,3 | 71,3 | 63,9 | 81,2 | 65,0 | 57,3 | 88,2 | 83,4 |
| 87,9 | 21,0 | 17,1 | 72,1 | 64,8 | 81,2 | 66,0 | 58,3 | 88,3 | 83,6 |
| 87,7 | 22,0 | 17,9 | 73,0 | 65,7 | 81,1 | 67,0 | 59,3 | 88,5 | 83,8 |
| 87,4 | 23,0 | 18,8 | 73,7 | 66,5 | 81,0 | 68,0 | 60,4 | 88,6 | 84,0 |
| 87,1 | 24,0 | 19,6 | 74,4 | 67,3 | 80,9 | 69,0 | 61,4 | 88,8 | 84,2 |
| 86,9 | 25,0 | 20,5 | 75,1 | 68,1 | 80,8 | 70,0 | 62,5 | 89,0 | 84,4 |
| 86,6 | 26,0 | 21,3 | 75,8 | 68,8 | 80,7 | 71,0 | 63,6 | 89,1 | 84,6 |
| 86,4 | 27,0 | 22,1 | 76,4 | 69,5 | 80,6 | 72,0 | 64,6 | 89,3 | 84,8 |
| 86,2 | 28,0 | 23,0 | 77,0 | 70,2 | 80,5 | 73,0 | 65,7 | 89,4 | 85,0 |
| 86,0 | 29,0 | 23,8 | 77,6 | 70,8 | 80,5 | 74,0 | 66,8 | 89,6 | 85,2 |
| 85,7 | 30,0 | 24,7 | 78,1 | 71,4 | 80,4 | 75,0 | 67,9 | 89,8 | 85,5 |
| 85,5 | 31,0 | 25,6 | 78,7 | 72,1 | 80,3 | 76,0 | 69,0 | 90,0 | 85,7 |
| 85,3 | 32,0 | 26,4 | 79,2 | 72,7 | 80,2 | 77,0 | 70,2 | 90,1 | 85,9 |
| 85,1 | 33,0 | 27,3 | 79,7 | 73,2 | 80,1 | 78,0 | 71,3 | 90,3 | 86,1 |
| 85,0 | 34,0 | 28,1 | 80,1 | 73,7 | 80,0 | 79,0 | 72,5 | 90,4 | 86,3 |
| 84,8 | 35,0 | 29,0 | 80,5 | 74,1 | 79,9 | 80,0 | 73,6 | 90,6 | 86,6 |
| 84,7 | 36,0 | 29,9 | 80,9 | 74,6 | 79,8 | 81,0 | 74,8 | 90,8 | 86,8 |
| 84,5 | 37,0 | 30,7 | 81,2 | 75,0 | 79,7 | 82,0 | 75,9 | 91,0 | 87,0 |
| 84,4 | 38,0 | 31,6 | 81,6 | 75,5 | 79,7 | 83,0 | 77,1 | 91,1 | 87,2 |
| 84,2 | 39,0 | 32,5 | 82,0 | 75,9 | 79,6 | 84,0 | 78,3 | 91,3 | 87,4 |
| 84,1 | 40,0 | 33,4 | 82,3 | 76,3 | 79,5 | 85,0 | 79,5 | 91,5 | 87,7 |
| 83,9 | 41,0 | 34,3 | 82,7 | 76,7 | 79,4 | 86,0 | 80,7 | 91,6 | 87,9 |
| 83,8 | 42,0 | 35,2 | 83,0 | 77,1 | 79,3 | 87,0 | 82,0 | 91,8 | 88,1 |
| 83,7 | 43,0 | 36,1 | 83,4 | 77,4 | 79,2 | 88,0 | 83,2 | 92,1 | 88,5 |
| 83,5 | 44,0 | 37,0 | 83,6 | 77,8 | 79,2 | 89,0 | 84,5 | 92,3 | 88,8 |
| 83,4 | 45,0 | 37,9 | 83,8 | 78,1 | 79,1 | 90,0 | 85,8 | 92,6 | 89,2 |

Mit den lange Zeit hindurch im Gebrauch gewesenen einfachen Destillierapparaten wurde die Anreicherung des Alkohols nur durch fortgesetzte Wiederholung der Destillation erreicht, während die im Laufe des letzten Jahrhunderts

¹⁾ Maerker-Delbrück, Handbuch der Spiritusfabrikation, Berlin 1908.

konstruierten, sinnreich erdachten Vorrichtungen eine weitgehende Konzentration des Alkohols in einer Operation ermöglichen. — Der aus der Maische entwickelte alkoholhaltige Dampf durchzieht die „Rektifikatoren“ und gelangt dann in die „Dephlegmatoren“, wo er zum Teil kondensiert wird. Die aus der Dephlegmatorenkolonne abfließende verdichtete Flüssigkeit ergießt sich in die Kammern der Rektifikatorenkolonne und dient nun zur Verstärkung der aus der Maische aufsteigenden Dämpfe. Die flüssige Masse, die im Destillierkessel zurückbleibt, führt den Namen „Schlempe“ (s. S. 256) und wird hauptsächlich als Viehfutter verwendet. Es finden sich in ihr die stickstoffhaltigen Materialien wieder, welche der Ausgangsstoff enthielt.

Zu 4. Der „Spiritus“ wird durch Rektifikation raffiniert; es werden mindestens 4 Fraktionen gesondert aufgefangen, und zwar

1. Vorlauf, d. h. leicht siedende Nebenbestandteile, wie Acetaldehyd vom Siedepunkt 20,8°,
2. Feinsprit mit 93% Äthylalkohol,
3. Sprit mit 90% Äthylalkohol,
4. Nachlauf, d. h. höher siedende Nebenprodukte, das Fuselöl, darunter Gärungsamylalkohole, welche aus einem Gemenge von 3 isomeren Alkoholen der Formel $C_5H_{11}OH$ bestehen¹⁾.

Zur Darstellung von Äthylalkohol, der mehr als 93% enthält, werden Feinsprit und Sprit aufs neue der Destillation unterworfen, wobei man Alkohol von 96 Volumprozent erhält. Die dabei benutzten Apparate sind mancherlei Art, aber alle beruhen auf dem Grundsatz der Rektifikation und Dephlegmation. Zwischen den Operationen 3 und 4 schaltet man bisweilen eine Filtration über Holzkohle ein, welche Fuselöl absorbiert.

Zur quantitativen Bestimmung der Fuselöle im rektifizierten Alkohol ist das von Stutzer und Reitmair, sowie Eugen Sell²⁾ abgeänderte Verfahren von Roese und Herzfeld³⁾ eingeführt.

Will man schließlich völlig wasserfreien Alkohol erhalten, so destilliert man den rektifizierten Spiritus, um ihm den größeren Teil des Wassers zu entziehen, zunächst mit viel gebranntem Kalk⁴⁾ oder mit geglühter Pottasche oder wasserfreiem Kupfersulfat oder Baryumoxyd. Die letzten Spuren Wasser können durch Behandeln mit einer entsprechenden Menge metallischen Natriums⁵⁾ oder Kalziums⁶⁾ und durch darauf folgendes Destillieren entfernt werden. Demselben Zwecke dient in neuerer Zeit ein von Young⁷⁾ vorgeschlagenes physikalisches Verfahren, auf der Mischung von Alkohol mit Benzol beruhend. Wird solch ein Gemenge der Destillation unterworfen, so gehen zunächst Wasser, Alkohol und Benzol über, alles Wasser enthaltend, sodann folgt ein Alkohol-Benzolgemisch und zuletzt reiner Alkohol. Die nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation zurückbleibenden Spuren von Benzol werden durch Destillation des Alkohols mit n-Hexan entfernt.

3. Eigenschaften.

Äthylalkohol hat die Formel $CH_3 \cdot CH_2OH = C_2H_6O$ und enthält: Kohlenstoff = 52,12%, Wasserstoff = 13,14% und Sauerstoff = 34,74%. In ganz reinem wasserfreien Zustande bildet der Alkohol eine helle leicht bewegliche Flüssig-

¹⁾ Neuberg u. Nord, Bio. Z. 62, 485; 1914.

²⁾ Stutzer und Reitmair, Eugen Sell, Fr. 31, Anh. 2, 1892.

³⁾ Roese und Herzfeld, Fr. 26, 375, 1887.

⁴⁾ Erlenmeyer sen. A. 160, 249, 1871.

⁵⁾ Lieben, A. 158, 151, 1871.

⁶⁾ Winkler, B. 38, 3612, 1905.

⁷⁾ Young, Soc., 81, 707, 1902. — Pharm. Journ. (4) 17, 166, 1903.

keit, die brennend süßlich schmeckt und mit Äther, Chloroform, Glyzerin und Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Die Mischung mit Wasser erfolgt unter Volumkontraktion. Bei 53,94 Volumteilen Alkohol und 49,82 Teilen Wasser ist diese Zusammenziehung am größten (3—4%); dieses Mengenverhältnis entspricht der Formel $C_2H_6O + 3H_2O^1$).

Viele Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd u. a. lösen sich in Alkohol leichter als in Wasser.

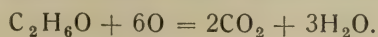
Das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols beträgt bei 0° 0,80667, bei 4° 0,8095, bei 15° 0,79425, bei 15,5° 0,7946. Sein Siedepunkt liegt bei 78,3° (760 mm). Bei —129° wird Alkohol dickflüssig, bei —130,5° erstarrt er zu einer festen weißen Masse. Vermengt man Alkohol mit Schnee im Verhältnis 1:2, so sinkt die Temperatur des Gemisches auf —21°. Das Gefühl des brennenden Geschmacks wird beim Genuß von Alkohol dadurch hervorgerufen, daß er aus seiner Umgebung rasch Wasser anziehen vermag und ferner dadurch, daß die so entstehende alkoholisch-wäßrige Mischung sich etwas erwärmt. Der Siedepunkt des Alkohols liegt um so höher je mehr Wasser dem Alkohol beigemengt ist. Diese Erscheinung kann zur Ermittlung des Alkoholgehaltes einer Flüssigkeit dienen mit Hilfe hierzu besonders konstruierter Apparate, der sog. Vaporimeter von Geißler. Dieses Verfahren ist allerdings nicht so genau wie die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, welches bei Alkohol-Wassergemischen je nach ihrem Gehalt an Alkohol eine feststehende Konstante darstellt (s. Tabelle II).

Tabelle II.

Spez. Gewicht von Mischungen zwischen Alkohol und Wasser bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf Wasser von 4°.

| Gewichts-Proz. des Alkohols | 0° | 10° | 20° | 30° |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 5 | 0,99135 | 0,99113 | 0,98945 | 0,98680 |
| 10 | 0,98493 | 0,98409 | 0,98195 | 0,97892 |
| 15 | 0,97995 | 0,97816 | 0,97527 | 0,97142 |
| 20 | 0,97566 | 0,97263 | 0,96877 | 0,96413 |
| 25 | 0,97115 | 0,96672 | 0,96185 | 0,95628 |
| 30 | 0,96540 | 0,95998 | 0,95403 | 0,94751 |
| 35 | 0,95784 | 0,95174 | 0,94514 | 0,93813 |
| 40 | 0,94939 | 0,94255 | 0,93511 | 0,92787 |
| 45 | 0,93977 | 0,93254 | 0,92493 | 0,91710 |
| 50 | 0,92940 | 0,92182 | 0,91400 | 0,90577 |
| 55 | 0,91848 | 0,91074 | 0,90275 | 0,89456 |
| 60 | 0,90742 | 0,89944 | 0,89129 | 0,88304 |
| 65 | 0,89595 | 0,88790 | 0,87961 | 0,87125 |
| 70 | 0,88420 | 0,87613 | 0,86781 | 0,85925 |
| 75 | 0,87245 | 0,86427 | 0,85580 | 0,84719 |
| 80 | 0,86035 | 0,85215 | 0,84366 | 0,83483 |
| 85 | 0,84789 | 0,83967 | 0,83115 | 0,82232 |
| 90 | 0,83482 | 0,82665 | 0,81801 | 0,80918 |
| 95 | 0,82119 | 0,81291 | 0,80433 | 0,79553 |
| 100 | 0,80625 | 0,79788 | 0,78945 | 0,78096 |

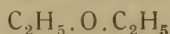
Alkohol ist entzündbar und verbrennt mit blaßblauer, kaum leuchtender Flamme glatt zu Kohlendioxyd und Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung (1 kg absoluter Alkohol liefert hierbei 7060 Wärmeeinheiten):



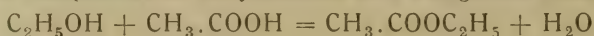
Durch langsame und unvollständige Verbrennung, z. B. in Gegenwart von Platin-

¹⁾ Mendelejew, Z. f. Chem. 1865, S. 257. — Winkler, B. 38, 3615, 1905.

schwamm oder Platinschwarz als Kontaksubstanz, führt die Reaktion je nach den Versuchsbedingungen zu Aldehyd, Essigsäure oder Acetal. Durch oxydierende Einflüsse rein chemischer oder biologischer Art (Essiggärung) wird der Alkohol in Essigsäure übergeführt und zwar wie Neuberg und Nord zeigten, über die Stufe des Acetaldehyds¹⁾. Alkohol ist sehr reaktionsfähig. Das typische Wasserstoffatom, welches, wie die Konstitutionsformel $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ zeigt, nur mit Sauerstoff verbunden ist, kann durch Metalle oder auch durch andere organische Radikale ersetzt werden. Es entstehen dadurch die mannigfachsten Verbindungen mit oft wichtigen Eigenschaften. Treten z. B. 2 Alkoholradikale nach dem Schema



miteinander in Verbindung, so erhält man den gewöhnlichen Äthyläther. Nimmt den Platz des Wasserstoffatoms eine organische Säure ein, so bilden sich Ester, die meist einen angenehm aromatischen, an Früchte erinnernden Geruch besitzen. Es vereinigen sich beispielsweise Äthylalkohol und Essigsäure nach der Gleichung



zu Essigsäure-Äthylester.

Alkohol wirkt fäulniswidrig; er ist in konzentriertem Zustande ein Gift für alle höheren Lebewesen; in mäßiger Menge genossen, wirkt er jedoch anregend.

Der Äthylalkohol hat ausgedehnte Verwendung einerseits als Genußmittel, andererseits für gewerbliche und auch für wissenschaftliche Zwecke. Als Solvens und Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Produkte finden wir ihn in den verschiedensten Industrien. So wird er zufolge seines Lösungsvermögens für Harze und Farbstoffe zur Herstellung farbloser und gefärbter Lacke in widestem Umfange benutzt. Bei Gewinnung vieler Teerfarbstoffe, Alkaloide und anderer Präparate wie Kollodium, Riechstoffe und pharmazeutische Präparate der verschiedensten Art leistet er wertvolle Dienste. In der Medizin wird der Alkohol wegen seiner Fett- und Wasserlöslichkeit und seiner gewebehärtenden Kraft mit Vorteil als Desinfizienz verwendet²⁾. Auf die Haut gerieben, dringt er durch die Epitheldecke und ruft eine örtliche Reizung der Nervenenden hervor.

Der zu Genußzwecken dienende Alkohol ist in den meisten Staaten hoch besteuert und dadurch sehr verteuert. Um nun die gewerbliche Verwendung des Alkohols nicht zu behindern, bringt man gewisse Mengen von Spiritus, nachdem sie vorher untrinkbar gemacht, vergällt oder denaturiert sind, steuerfrei in den Verkehr. In Deutschland ist als allgemeines Denaturierungsmittel für Spiritus ein Gemisch von 4 Teilen Holzgeist und 1 Teil Pyridinbasen im Gebrauch. Es macht den Spiritus ungenießbar, wenn 3% zugesetzt werden. Für manche Zwecke der Technik sind noch besondere Vergällungsmittel gestattet, und zwar Schwefeläther, Essigsäure, Terpentinöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Rizinusöl, Benzol, Kampfer, Chloroform, Jodoform, Petroleumbenzin, Schellacklösung, Seife.

4. Chemische und physikalische Untersuchung.

a) Chemische Prüfung.

a) Qualitative Bestimmungen. Zum Nachweis des Äthylalkohols kann die Eigenschaft desselben dienen, daß er beim Behandeln mit Jod und Kalilauge in Jodoform übergeht³⁾:



¹⁾ Neuberg und Nord, Bio. Z. 96, 158, 1919.

²⁾ Ahlfeld, „Volkmanns Sammlung klinischer Vorträge“ Nr. 310/311, 1901.

³⁾ Lieben, A. suppl. 7, 218, 377, 1870. — Serullas, Ann. chim. phys. 20, 165.

Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit gelinde, fügt ein Körnchen Jod oder etwas Jod-Jodkaliumlösung und darauf eine gerade zur Entfärbung ausreichende Menge Kalilauge hinzu; es bildet sich bei größeren Mengen sogleich ein hellgelber Niederschlag des durch einen charakteristischen Geruch gekennzeichneten Jodoforms. Bei großen Verdünnungen muß man die zu prüfende Flüssigkeit bis zum nächsten Tage stehen lassen, um die aus mikroskopischen 6seitigen Tafeln oder 6strahligen Sternen bestehende Fällung zu erhalten. Die Reaktion ist sehr empfindlich, (1:2000) aber nicht eindeutig, da viele andere organische Verbindungen, wie z. B. Aldehyd, Aceton, Isopropylalkohol, Milchsäure usw., dasselbe Verhalten zeigen¹⁾. Der sicherste Nachweis von Äthylalkohol kann durch die Abscheidung desselben als solcher und durch seinen Siedepunkt bzw. durch Überführung in den charakteristischen p-Nitrobenzoesäure-Äthylester (Schmelzpunkt 57°) erbracht werden.

Zur Feststellung der Reinheit des Spiritus können folgende qualitative Prüfungen vorgenommen werden:

1. Aldehyde: a) Recht empfindlich ist die von W. Windisch²⁾ angegebene Reaktion. Eine frisch bereitete 10%ige Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat wird mit etwa 10 ccm des zu prüfenden Sprits zusammengebracht. Enthält derselbe Aldehyd, so entsteht ein Ring von gelber bis brauner Farbe, die durch Alkali zerstört und durch Säuren regeneriert wird. Empfindlichkeitsgrenze = 1:200 000.

β) Sehr scharf ist auch die Reaktion mit Nitroprussidnatrium. Man setzt einige Tropfen der gesättigten Lösung derselben zu 3—4 ccm des zu prüfenden Sprits. Auf Zugabe von 0,5—1 ccm 3%iger Piperidinlösung tritt, sobald Acetaldehyd zugegen ist, rasch eine enzianblaue Färbung ein.

2. Furfurol. 10 ccm Spirit werden mit 1 ccm reiner Essigsäure und 1 ccm frisch destilliertem Anilin versetzt. Bei Gegenwart von Furfurol³⁾ färbt sich die Flüssigkeit innerhalb kurzer Zeit rot.

3. Basen und Ammoniak. Man säuert 1 l Spirit mit Schwefelsäure an und destilliert. Im Rückstande kann man das Vorhandensein von Ammoniak mit Neßlers Reagens nachweisen. Bei Gegenwart von Pyridinbasen tritt im Destillate wie im Rückstande der Geruch nach Pyridin auf.

4. Methylalkohol. Um das Vorhandensein von Methylalkohol neben Äthylalkohol im Spirit nachzuweisen, ist es am besten, beide Alkohole in die entsprechenden Aldehyde zu verwandeln und diese nach Kenntman⁴⁾, Arnold-Mentzel⁵⁾, Denigès⁶⁾ oder Große-Bohle⁷⁾ nachzuweisen. Parfümerien, Kopf-, Zahn- und Mundwässer müssen vordem, zur Abscheidung von Harzen oder anderen Extraktionsstoffen auf das Doppelte verdünnt werden: $\frac{9}{10}$ des Gemisches ist dann abzu-destillieren. — Im Falle der Anwesenheit von freier Säure ist dieselbe vor der Destillation mit Natronlauge schwach zu übersättigen⁸⁾.

Behufs Oxydation der Alkohole zu den Aldehyden werden 50 ccm Spirit mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und 20 ccm davon abdestilliert; vom Destillat, das

¹⁾ Neuberg, Bio. Z. **43**, 500, 1912.

²⁾ W. Windisch, Zeitschr. f. Spiritusind. 1886, S. 519. Chem. Z. **11**, Rep. 24; Fr. **27**, 514, 1888. — Dinglers polytechn. Journal **273**, 373.

³⁾ Hewit, Journ. of the Soc. chem. Industry **21**, 96; Mann und Stacey, ebenda **26**, 287, 1907.

⁴⁾ Kenntman, Ch. Z. 1896, Rep. 313; Fendler, Z. f. angew. Chem. 1905, 1607.

⁵⁾ Arnold-Mentzel, Z. f. U. N. G., **5**, 353, 355, 1902.

⁶⁾ Denigès, C. r. **150**, 529, 832, 1910; s. auch Salkowski, Z. f. U. N. G. **28**, 225, 1914.

⁷⁾ Große-Bohle, Z. f. U. N. G. **14**, 89, 1907. — Fincke, Bio. Z. **52**, 219, 1913.

⁸⁾ Vgl. Güth, Pharm. Ztg. **56**, 860, 1911.

mit Wasser wieder auf 100 ccm gebracht ist, werden nochmals 20 ccm abdestilliert, um das Verhältnis des Methylalkohols zum Äthylalkohol günstiger zu gestalten¹⁾. — Die zuletzt gewonnenen 20 ccm werden mit 30 ccm 20%iger Schwefelsäure und dann mit Kaliumpermanganat bis zu 2 g in 4—5 Portionen unter Abkühlen versetzt, wobei nach jedesmaligem Zusatze die Entfärbung abgewartet wird. Sollte nach dem letzten Zusatze nicht vollständige Verblässung eingetreten sein, so ist die Rotfärbung durch Zusatz von 1—2 ccm Destillat zum Verschwinden zu bringen.

Nach der so durchgeführten Oxydation der Alkohole wird nach Kenntman eine Lösung von 1 g Morphin-hydrochloricum in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit der auf Aldehyd zu prüfenden Flüssigkeit ohne zu mischen überschichtet. Im positiven Falle färbt sich die wäßrige Flüssigkeit in einigen Minuten rot-violett. Empfindlichkeitsgrenze 1:6000. — Nach Arnold-Mentzel werden 5 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit mit 0,03 g salzsaurem Phenylhydrazin, 4 Tropfen Eisenchlorid, 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und so viel Alkohol versetzt, bis sich die trübe Flüssigkeit klärt. Bei Anwesenheit von Formaldehyd entsteht Rotfärbung. Empfindlichkeitsgrenze 1:40000. — Die Reaktion von Denigès beruht auf demselben Prinzip. Man mischt 0,1 ccm des zu prüfenden Alkohols mit 5 ccm einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung und 0,2 ccm Schwefelsäure und gibt zur Entfärbung nach 2—3 Minuten 1—2 ccm einer 8%igen wässrigen Oxalsäurelösung hinzu. Die Mischung entfärbt sich nach Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure vollständig und wird jetzt mit 5 ccm fuchsinschweflicher Säure versetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung im Falle der Anwesenheit von Methylalkohol violett. — Nach dem Vorschlage von Große-Böhle versetzt man 10 ccm der zu prüfenden Aldehydlösung zunächst mit 1—2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und dann mit 1 ccm fuchsinschweflicher Säure (0,1% Rosanilin-hydrochlorid enthaltend). Bei Anwesenheit von Formaldehyd (andere Aldehyde stören in saurer Lösung nicht) tritt je nach dessen Menge in einigen Minuten bis einigen Stunden eine blau bis rotviolette Färbung auf. — Empfindlichkeitsgrenze 1:500000.

5. Der Fuselgehalt wird durch die Komarowski-Reaktion²⁾ nachgewiesen. Zu diesem Zwecke werden 10 ccm Alkohol mit 25 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd (p-Oxybenzaldehyd oder Benzaldehyd) 1:100 gemischt und mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erkalten ist die Mischung in Gegenwart von Fuselöl rötlich bis granatroth gefärbt. — Häufig genügt es, einige Tropfen des Spiritus auf der inneren Handfläche verdunsten zu lassen um Fuselöl, das schwer flüchtig ist, am Geruch zu erkennen.

β) Quantitative Bestimmungen:

1. Alkohol. Im Spiritus, der im wesentlichen eine Mischung von Äthylalkohol und Wasser darstellt, kann der Alkoholgehalt am einfachsten mittels eines antlich geprüften Alkoholometers bestimmt werden. Ein genaueres Resultat erhält man, wenn man das spezifische Gewicht des Spiritus mittels eines Pyknometers oder der Westphalschen Wage bei 15° C ermittelt und den dem spezifischen Gewicht entsprechenden Alkoholgehalt der unten folgenden Tabelle von K. Windisch entnimmt.

Der Alkoholgehalt wird gewöhnlich in Volumprozenten angegeben. Der bei 15° C bestimmte Alkoholgehalt zeigt hierbei die wahre Stärke des Spiritus an, im Gegensatz zur scheinbaren Stärke, welche sich aus dem bei einer anderen Temperatur ermittelten Alkoholgehalt ergibt (s. S. 268).

¹⁾ Mannich und Fendler, Arb. aus dem Berl. pharm. Inst. 3, 243, 1906.

²⁾ Komarowski, Ch. Z. 27, 808, 1903; Schweiz. Woch. f. Chem. u. Pharm. 1908, 188.

Tabelle III.

Windischs Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehalts bei 15° C.

| Spez. Gew. | Gew.- Proz. Alkohol | Maß- procente Alkohol | Spez. Gew. | Gew.- Proz. Alkohol | Maß- procente Alkohol | Spez. Gew. | Gew.- Proz. Alkohol | Maß- procente Alkohol |
|---------------|---------------------------|-----------------------------|---------------|---------------------------|-----------------------------|---------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1,0000 | 0,00 | 0,00 | 0,9939 | 3,37 | 4,22 | 8 | 7,22 | 8,98 |
| 0,9999 | 0,05 | 0,07 | 8 | 3,43 | 4,29 | 7 | 7,29 | 9,06 |
| 8 | 0,11 | 0,13 | 7 | 3,49 | 4,36 | 6 | 7,36 | 9,15 |
| 7 | 0,16 | 0,20 | 6 | 3,55 | 4,43 | 5 | 7,42 | 9,23 |
| 6 | 0,21 | 0,27 | 5 | 3,60 | 4,51 | 4 | 7,49 | 9,32 |
| 5 | 0,26 | 0,33 | 4 | 3,66 | 4,58 | 3 | 7,56 | 9,40 |
| 4 | 0,32 | 0,40 | 3 | 3,72 | 4,65 | 2 | 7,63 | 9,48 |
| 3 | 0,37 | 0,47 | 2 | 3,78 | 4,73 | 1 | 7,70 | 9,57 |
| 2 | 0,42 | 0,53 | 1 | 3,84 | 4,80 | 0 | 7,77 | 9,66 |
| 1 | 0,48 | 0,60 | 0 | 3,90 | 4,88 | 0,9869 | 7,84 | 9,74 |
| 0 | 0,53 | 0,67 | 0,9929 | 3,96 | 4,95 | 8 | 7,91 | 9,83 |
| 0,9989 | 0,58 | 0,73 | 8 | 4,02 | 5,03 | 7 | 7,98 | 9,91 |
| 8 | 0,64 | 0,80 | 7 | 4,08 | 5,10 | 6 | 8,05 | 10,00 |
| 7 | 0,69 | 0,87 | 6 | 4,14 | 5,18 | 5 | 8,12 | 10,09 |
| 6 | 0,74 | 0,93 | 5 | 4,20 | 5,25 | 4 | 8,19 | 10,17 |
| 5 | 0,80 | 1,00 | 4 | 4,26 | 5,33 | 3 | 8,26 | 10,26 |
| 4 | 0,85 | 1,07 | 3 | 4,32 | 5,40 | 2 | 8,33 | 10,35 |
| 3 | 0,90 | 1,14 | 2 | 4,39 | 5,48 | 1 | 8,41 | 10,43 |
| 2 | 0,96 | 1,20 | 1 | 4,45 | 5,55 | 0 | 8,48 | 10,52 |
| 1 | 1,01 | 1,27 | 0 | 4,51 | 5,63 | 0,9859 | 8,55 | 10,61 |
| 0 | 1,06 | 1,34 | 0,9919 | 4,57 | 5,70 | 8 | 8,62 | 10,70 |
| 0,9979 | 1,12 | 1,41 | 8 | 4,63 | 5,78 | 7 | 8,69 | 10,79 |
| 8 | 1,17 | 1,48 | 7 | 4,69 | 5,86 | 6 | 8,76 | 10,88 |
| 7 | 1,23 | 1,54 | 6 | 4,75 | 5,93 | 5 | 8,84 | 10,96 |
| 6 | 1,28 | 1,61 | 5 | 4,81 | 6,01 | 4 | 8,91 | 11,05 |
| 5 | 1,34 | 1,68 | 4 | 4,88 | 6,09 | 3 | 8,98 | 11,14 |
| 4 | 1,39 | 1,75 | 3 | 4,94 | 6,16 | 2 | 9,06 | 11,23 |
| 3 | 1,45 | 1,82 | 2 | 5,00 | 6,24 | 1 | 9,13 | 11,32 |
| 2 | 1,50 | 1,88 | 1 | 5,06 | 6,32 | 0 | 9,20 | 11,41 |
| 1 | 1,56 | 1,95 | 0 | 5,13 | 6,40 | 0,9849 | 9,28 | 11,50 |
| 0 | 1,61 | 2,02 | 0,9909 | 5,19 | 6,47 | 8 | 9,35 | 11,59 |
| 0,9969 | 1,67 | 2,09 | 8 | 5,25 | 6,55 | 7 | 9,42 | 11,68 |
| 8 | 1,72 | 2,16 | 7 | 5,32 | 6,63 | 6 | 9,50 | 11,77 |
| 7 | 1,78 | 2,23 | 6 | 5,38 | 6,71 | 5 | 9,57 | 11,86 |
| 6 | 1,83 | 2,30 | 5 | 5,44 | 6,79 | 4 | 9,65 | 11,95 |
| 5 | 1,89 | 2,37 | 4 | 5,51 | 6,86 | 3 | 9,72 | 12,05 |
| 4 | 1,94 | 2,44 | 3 | 5,57 | 6,94 | 2 | 9,80 | 12,14 |
| 3 | 2,00 | 2,51 | 2 | 5,63 | 7,02 | 1 | 9,87 | 12,23 |
| 2 | 2,05 | 2,58 | 1 | 5,70 | 7,10 | 0 | 9,24 | 12,32 |
| 1 | 2,11 | 2,65 | 0 | 5,76 | 7,18 | 0,9839 | 10,02 | 12,41 |
| 0 | 2,17 | 2,72 | 0,9899 | 5,83 | 7,26 | 8 | 10,10 | 12,50 |
| 0,9959 | 2,22 | 2,79 | 8 | 5,89 | 7,34 | 7 | 10,17 | 12,59 |
| 8 | 2,28 | 2,86 | 7 | 5,96 | 7,42 | 6 | 10,25 | 12,69 |
| 7 | 2,34 | 2,93 | 6 | 6,02 | 7,50 | 5 | 10,32 | 12,78 |
| 6 | 2,39 | 3,00 | 5 | 6,09 | 7,58 | 4 | 10,40 | 12,88 |
| 5 | 2,45 | 3,07 | 4 | 6,15 | 7,66 | 3 | 10,48 | 12,97 |
| 4 | 2,50 | 3,14 | 3 | 6,22 | 7,74 | 2 | 10,55 | 13,06 |
| 3 | 2,56 | 3,21 | 2 | 6,28 | 7,82 | 1 | 10,63 | 13,16 |
| 2 | 2,62 | 3,28 | 1 | 6,35 | 7,90 | 0 | 10,71 | 13,25 |
| 1 | 2,68 | 3,35 | 0 | 6,41 | 7,99 | 0,9829 | 10,78 | 13,34 |
| 0 | 2,73 | 3,42 | 0,9889 | 6,48 | 8,07 | 8 | 10,86 | 13,44 |
| 0,9949 | 2,79 | 3,49 | 8 | 6,55 | 8,15 | 7 | 10,94 | 13,53 |
| 8 | 2,84 | 3,56 | 7 | 6,61 | 8,23 | 6 | 11,01 | 13,63 |
| 7 | 2,90 | 3,64 | 6 | 6,68 | 8,31 | 5 | 11,09 | 13,72 |
| 6 | 2,96 | 3,71 | 5 | 6,75 | 8,40 | 4 | 11,17 | 13,82 |
| 5 | 3,02 | 3,78 | 4 | 6,81 | 8,48 | 3 | 11,25 | 13,91 |
| 4 | 3,08 | 3,85 | 3 | 6,88 | 8,56 | 2 | 11,33 | 14,01 |
| 3 | 3,14 | 3,93 | 2 | 6,95 | 8,64 | 1 | 11,40 | 14,10 |
| 2 | 3,19 | 4,00 | 1 | 7,02 | 8,73 | 0 | 11,48 | 14,20 |
| 1 | 3,25 | 4,07 | 0 | 7,08 | 8,81 | 0,9819 | 11,56 | 14,29 |
| 0 | 3,31 | 4,14 | 0,9879 | 7,15 | 8,89 | 8 | 11,64 | 14,39 |

Fortsetzung von Tabelle III.

| Spez. Gew. | Gew.- Proz. Alkohol | Maß- prozent Alkohol | Spez. Gew. | Gew.- Proz. Alkohol | Maß- prozent Alkohol | Spez. Gew. | Gew.- Proz. Alkohol | Maß- prozent Alkohol |
|---------------|---------------------------|----------------------------|---------------|---------------------------|----------------------------|---------------|---------------------------|----------------------------|
| 7 | 11,72 | 14,48 | 1 | 17,15 | 21,06 | 5 | 22,49 | 27,42 |
| 6 | 11,80 | 14,58 | 0 | 17,23 | 21,16 | 4 | 22,56 | 27,51 |
| 5 | 11,88 | 14,68 | 0,9749 | 17,32 | 21,26 | 3 | 22,64 | 27,60 |
| 4 | 11,96 | 14,77 | 8 | 17,40 | 21,36 | 2 | 22,72 | 27,69 |
| 3 | 12,04 | 14,87 | 7 | 17,49 | 21,46 | 1 | 22,79 | 27,78 |
| 2 | 12,12 | 14,97 | 6 | 17,57 | 21,56 | 0 | 22,87 | 27,87 |
| 1 | 12,20 | 15,07 | 5 | 17,65 | 21,66 | 0,9679 | 22,95 | 27,96 |
| 0 | 12,28 | 15,16 | 4 | 17,73 | 21,76 | 8 | 23,02 | 28,05 |
| 0,9809 | 12,36 | 15,26 | 3 | 17,82 | 21,86 | 7 | 23,10 | 28,14 |
| 8 | 12,44 | 15,36 | 2 | 17,90 | 21,96 | 6 | 23,17 | 28,23 |
| 7 | 12,52 | 15,46 | 1 | 17,98 | 22,06 | 5 | 23,25 | 28,32 |
| 6 | 12,60 | 15,55 | 0 | 18,07 | 22,16 | 4 | 23,32 | 28,41 |
| 5 | 12,68 | 15,65 | 0,9739 | 18,15 | 22,26 | 3 | 23,40 | 28,50 |
| 4 | 12,76 | 15,75 | 8 | 18,23 | 22,35 | 2 | 23,47 | 28,59 |
| 3 | 12,84 | 15,85 | 7 | 18,32 | 22,45 | 1 | 23,55 | 28,67 |
| 2 | 12,92 | 15,95 | 6 | 18,40 | 22,55 | 0 | 23,63 | 28,76 |
| 1 | 13,00 | 16,04 | 5 | 18,48 | 22,65 | 0,9669 | 23,70 | 28,85 |
| 0 | 13,08 | 16,14 | 4 | 18,56 | 22,75 | 8 | 23,77 | 28,94 |
| 0,9799 | 13,16 | 16,24 | 3 | 18,65 | 22,85 | 7 | 23,85 | 29,03 |
| 8 | 13,25 | 16,34 | 2 | 18,73 | 22,95 | 6 | 23,92 | 29,11 |
| 7 | 13,33 | 16,44 | 1 | 18,81 | 23,05 | 5 | 24,00 | 29,20 |
| 6 | 13,41 | 16,54 | 0 | 18,89 | 23,14 | 4 | 24,07 | 29,29 |
| 5 | 13,49 | 16,64 | 0,9729 | 18,98 | 23,24 | 3 | 24,15 | 29,38 |
| 4 | 13,57 | 16,74 | 8 | 19,06 | 23,34 | 2 | 24,22 | 29,46 |
| 3 | 13,66 | 16,84 | 7 | 19,14 | 23,44 | 1 | 24,29 | 29,55 |
| 2 | 13,74 | 16,94 | 6 | 19,22 | 23,54 | 0 | 24,37 | 29,64 |
| 1 | 13,82 | 17,04 | 5 | 19,30 | 23,63 | 0,9659 | 24,44 | 29,72 |
| 0 | 13,90 | 17,14 | 4 | 19,39 | 23,73 | 8 | 24,51 | 29,81 |
| 0,9789 | 13,98 | 17,24 | 3 | 19,47 | 23,83 | 7 | 24,59 | 29,89 |
| 8 | 14,07 | 17,34 | 2 | 19,55 | 23,92 | 6 | 24,66 | 29,98 |
| 7 | 14,15 | 17,44 | 1 | 19,63 | 24,02 | 5 | 24,73 | 30,06 |
| 6 | 14,23 | 17,54 | 0 | 19,71 | 24,12 | 4 | 24,80 | 30,15 |
| 5 | 14,32 | 17,64 | 0,9719 | 19,79 | 24,22 | 3 | 24,88 | 30,23 |
| 4 | 14,40 | 17,74 | 8 | 19,87 | 24,32 | 2 | 24,95 | 30,32 |
| 3 | 14,48 | 17,84 | 7 | 19,95 | 24,41 | 1 | 25,02 | 30,40 |
| 2 | 14,56 | 17,94 | 6 | 20,04 | 24,51 | 0 | 25,09 | 30,49 |
| 1 | 14,65 | 18,04 | 5 | 20,12 | 24,60 | 0,9649 | 25,17 | 30,57 |
| 0 | 14,73 | 18,14 | 4 | 20,20 | 24,70 | 8 | 25,24 | 30,66 |
| 0,9779 | 14,81 | 18,24 | 3 | 20,28 | 24,80 | 7 | 25,31 | 30,74 |
| 8 | 14,80 | 18,34 | 2 | 20,36 | 24,89 | 6 | 25,38 | 30,82 |
| 7 | 14,98 | 18,44 | 1 | 20,44 | 24,99 | 5 | 25,45 | 30,91 |
| 6 | 15,06 | 18,54 | 0 | 20,52 | 25,08 | 4 | 25,52 | 30,99 |
| 5 | 15,15 | 18,64 | 0,9709 | 20,60 | 25,18 | 3 | 25,59 | 31,07 |
| 4 | 15,23 | 18,74 | 8 | 20,68 | 25,27 | 2 | 25,66 | 31,16 |
| 3 | 15,31 | 18,84 | 7 | 20,76 | 25,37 | 1 | 25,74 | 31,24 |
| 2 | 15,40 | 18,94 | 6 | 20,84 | 25,47 | 0 | 25,81 | 31,32 |
| 1 | 15,48 | 19,04 | 5 | 20,92 | 25,56 | 0,9639 | 25,88 | 31,41 |
| 0 | 15,56 | 19,14 | 4 | 21,00 | 25,66 | 8 | 25,95 | 31,49 |
| 0,9769 | 15,65 | 19,24 | 3 | 21,08 | 25,77 | 7 | 26,02 | 31,57 |
| 8 | 15,73 | 19,34 | 2 | 21,16 | 25,84 | 6 | 26,09 | 31,65 |
| 7 | 15,81 | 19,44 | 1 | 21,24 | 25,94 | 5 | 26,16 | 31,73 |
| 6 | 15,90 | 19,55 | 0 | 21,32 | 26,03 | 4 | 26,23 | 31,81 |
| 5 | 15,98 | 19,65 | 0,9699 | 21,40 | 26,13 | 3 | 26,30 | 31,89 |
| 4 | 16,06 | 19,75 | 8 | 21,47 | 26,22 | 2 | 26,37 | 31,98 |
| 3 | 16,15 | 19,85 | 7 | 21,55 | 26,31 | 1 | 26,44 | 32,06 |
| 2 | 16,23 | 19,95 | 6 | 21,63 | 26,41 | 0 | 26,51 | 32,14 |
| 1 | 16,32 | 20,05 | 5 | 21,71 | 26,50 | 0,9629 | 26,57 | 32,22 |
| 0 | 16,40 | 20,15 | 4 | 21,79 | 26,59 | 8 | 26,64 | 32,30 |
| 0,9759 | 16,48 | 20,25 | 3 | 21,87 | 26,69 | 7 | 26,71 | 32,38 |
| 8 | 16,57 | 20,35 | 2 | 21,94 | 26,78 | 6 | 26,78 | 32,45 |
| 7 | 16,65 | 20,45 | 1 | 22,02 | 26,87 | 5 | 26,85 | 32,54 |
| 6 | 16,73 | 20,55 | 0 | 22,10 | 26,96 | 4 | 26,92 | 32,62 |
| 5 | 16,82 | 20,65 | 0,9689 | 22,18 | 27,05 | 3 | 26,99 | 32,70 |
| 4 | 16,90 | 20,75 | 8 | 22,25 | 27,14 | 2 | 27,05 | 32,78 |
| 3 | 16,98 | 20,86 | 7 | 22,33 | 27,24 | 1 | 27,12 | 32,85 |
| 2 | 17,07 | 20,96 | 6 | 22,41 | 27,33 | 0 | 27,19 | 32,93 |

2. Zur Bestimmung des Trockenrückstandes werden 200—500 ccm Spiritus in einer Platinschale vorsichtig abgedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

3. Freie Säuren werden nach Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge titriert und der Säuregehalt als Essigsäure berechnet.

4. Furfurol kann nach dem zur qualitativen Prüfung angegebenen Verfahren annähernd quantitativ durch Kolorimetrie bestimmt werden. Die Rotfärbung ist nach 5 Minuten mit jener zu vergleichen, welche Furfurolösungen von bestimmtem Gehalte ergeben.

5. Bei der Bestimmung der Fuselöle (s. S. 260) liefert das Verfahren von Roesse-Herzfeld nur dann richtige Resultate, wenn es mit größter Sorgfalt ausgeführt wird. Der zu prüfende Spiritus muß von Kohlensäure gänzlich befreit werden, was durch $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen am Rückflußkühler bewirkt wird. Das Chloroform muß durch wiederholte Destillation vollständig gereinigt und im Dunkeln aufbewahrt werden. Besonders wichtig ist es, daß die auszuschüttelnde alkoholische Flüssigkeit genau 30 Volumprocente enthält, was einem spezifischen Gewicht von 0,96564 bei 15° C entspricht. Die Ausschüttelung mit Chloroform wird am zweckmäßigsten in folgender Weise vorgenommen¹⁾: „Man bringt mittels eines Scheidetrichters mit langem Ausflußrohr ca. 20 ccm Chloroform in den trockenen Apparat, temperiert auf 15° C und stellt die Flüssigkeit genau auf die unterste Marke des Apparates ein. Dann schichtet man 100 ccm des zu prüfenden Alkohols darüber, gibt noch 1 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,2857 zu, schließt den Apparat und läßt denselben im Kühlgefäß 30 Minuten stehen. Dann nimmt man den Apparat heraus, steckt den Stöpsel fest ein, wendet langsam um, so daß der Alkohol und das Chloroform in der Birne zusammenfließen und schüttelt kräftig durch. Nach dem Absitzen während 1 Stunde im Kühlgefäß wird die Höhe der Chloroformschicht ev. mit einer Lupe abgelesen“. Für jeden Grad, den Alkohol in Chloroform und Kühlwasser über oder unter der Normaltemperatur zeigen, wächst bzw. fällt die Steighöhe des Chloroforms um 0,046 cm. (Als Grundlage der Berechnung gilt die Volumzunahme des Chloroforms um 1 ccm, entsprechend 2,28 g höherem Alkohol in 100 g absolutem Alkohol.)

b) Alkoholometrie.

Die Dichte eines Alkohol-Wassergemisches ist eine höhere oder niedere, je weniger oder mehr Alkohol in der Mischung vorhanden ist. Sie schwankt zwischen 1, dem spezifischen Gewichte des Wassers, und 0,7946, dem spezifischen Gewichte absoluten Alkohols bei 15° C. Da jedoch beim Vermischen von Wasser und Alkohol eine Verdichtung eintritt, so sind die spezifischen Gewichte der Mischungen nicht dieselben, welche man durch Rechnung erhalten würde. Es differieren auch die Gewichts- und Volumprocente der erhaltenen Mischungen. 100 l Wasser, mit 100 l absolutem Alkohol vermischt, geben infolge der Verdichtung nur 192,8 l. Darin sind also 51,86 Volumprocente absoluter Alkohol enthalten. Andererseits wiegen 100 l absoluten Alkohols bei 15° C 79,46 kg. Das Gewicht des entsprechenden Alkohol-Wassergemisches ist also = 179,46 kg. In dieser Menge des Gemisches sind 79,46 kg Alkohol vorhanden; daher enthält das Gemisch 44,28 Gewichtsprocente absoluten Alkohols. Diese 44,28 Gewichtsprocente sind somit 51,86 Volumprozenten Alkohol gleichzustellen.

Die ältesten Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem spezifischen

¹⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch 1909, S. 261.

Gewicht und Alkoholgehalt wäßriger Lösungen wurden von Blakden und Gilpin¹⁾ ausgeführt und von Tralles 1811 für die Preußische Regierung nachgeprüft. Für Frankreich stellte 1824 Gay-Lussac eine Tabelle auf, die sich im wesentlichen mit der von Tralles deckte. Dieselbe wurde auch von Baumhauer und Morse einer Prüfung unterzogen, ebenso 1865 von Mendelejew, jedoch ohne, daß eine bedeutende Abweichung festgestellt werden konnte. A. F. W. Brix unterzog die Zahlen für Deutschland einer Revision. Seit 1888 werden neben Volum-Alkoholometer auch Gewichts-Alkoholometer ausgegeben und von der Normaleichungskommission Tabellen hierfür versehen.

Die Ermittlung des Alkoholgehaltes wird meist mittels Aräometer vorgenommen, die an Stelle des spezifischen Gewichtes als Skala eine Einteilung besitzen, welche den Alkoholgehalt der Flüssigkeit entweder in Gewichts- oder in Volumprozenten anzeigt. Diese Alkoholometer sind mit einem Thermometer versehen, so daß mit dem Alkoholgehalt gleichzeitig die Temperatur ermittelt wird. Das Alkoholometer zeigt den richtigen Alkoholgehalt eines Gemisches nur bei der für dasselbe gültigen Normaltemperatur an. Bei anderen Wärmegraden kann man mit ihm nur die scheinbare Stärke feststellen (s. S. 264). An Hand von Tabellen vermag man dann die scheinbare Stärke auf wahren Gehalt umzurechnen. Man kann die Umwandlung der scheinbaren in die wahre Stärke auch mit Hilfe eines von der Glasbläserei des Vereins der Spiritusfabrikanten konstruierten Rechenschiebers durchführen.

Die Normaltemperatur für Gewichtsalkoholometer ist 15° C. Im Handel wird zumeist nach Volumprozenten gerechnet und zur Feststellung des Alkoholgehaltes das Volumalkoholometer benutzt, dessen Normaltemperatur bei 15,55° C liegt, bei Zugrundelegung eines spezifischen Gewichtes des Alkohols von 0,7946. Das Volumalkoholometer nach Tralles wird auch in der Schweiz und in Italien benutzt; im Gebiete der ehemaligen Donaumonarchie findet es ebenfalls Anwendung, jedoch mit 15° als Normaltemperatur. In Belgien, Frankreich, Norwegen und Portugal benutzt man das Alkoholometer nach Gay-Lussac (15° C), in Holland Volumalkoholometer nach Baumhauer (15°), in Spanien das Alkoholometer nach Cartier (12,5°), in Dänemark das von Spendrup (11,25°), in Rumänien und Serbien die von Baumé und Wagner. England verwendet das Alkoholometer nach Sykes; dieses hat 9 Anhängengewichte (51° F); die wahre Stärke wird an der Hand von Tabellen festgestellt. Dieses Alkoholometer zeigt an, in welchem Verhältnis der Alkoholgehalt zum „Probespiritus“ steht. In Rußland wird ein ähnliches Alkoholometer mit 9 Anhängengewichten verwendet. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika benutzt man das sog. Gendarhydrometer, das eine Teilung von 0—200 besitzt (60° F = 15,55° C); 0 ist das spezifische Gewicht des Wassers, 100 das des 50% igen und 200 das des 100% igen Alkohols.

¹⁾ Blakden und Gilpin, Philos. Transactions 1794.

Kapitel 13.

Kosmetische Chemie der Metalle.

Von Dr. R. Hauschka-Wien.

Die kosmetische Wirkung der Metallsalze ist von dem Gesichtspunkte aus zu betrachten, ob das Metallion oder das undissoziierte Molekül an der Reaktion mit den Gewebeskolloiden beteiligt ist. Mit wenigen Ausnahmen ist das erstere anzunehmen und die spezifische Metallwirkung als eine chemische Veränderung des Plasmaeiweißes durch Reaktion mit dem Metallion aufzufassen. Nichtsdestoweniger muß in Betracht gezogen werden, daß außer dem Metallion auch ein Anion vorhanden ist und infolge der hydrolytischen Dissoziation aller Schwermetallsalze auch ein Wasserstoffion, also Ionen, die die Metallionwirkung zum Teile antagonistisch hemmen, zum Teile unterstützen¹⁾, so daß also die Metallsalzwirkung als algebraische Summe der einzelnen Ionenwirkungen anzusprechen ist.

Metallsalze ionisieren das Eiweiß unter weitgehender Hydratation der ionisierten Eiweißteilchen und allfälliger Bildung unlöslicher Metall-Eiweißverbindungen. Die Fällung kann unter bestimmten Verhältnissen reversibel sein, ist aber unter allen Umständen nach mehrstündigem Kontakt irreversibel.

Die Wirkung der Metallsalze auf die Haut ist daher:

1. ätzend und reizend;
2. antiparasitär. Durch Zerstörung der Protoplasmagrenzschicht in den Bakterienleib gelangend, sind sie Antiseptika erster Ordnung²⁾;
3. adstringierend. Ob die adstringierende Wirkung vorwiegend eine Folge elektrodynamischer Vorgänge, etwa durch Entstehung von Potentialdifferenzen in den Muskelfasern, oder vornehmlich eine Folge chemischer Reaktionen des Muskel-eiweißes ist, mag dahingestellt sein. Sie ist jedenfalls das Resultat physikalisch-chemischer Modifikationen der intrazellulären Kolloide und der Kolloide der histologischen Elemente³⁾.
4. infolge der gefäßverengenden Wirkung — Gefäßhypertrophien und
5. lokale Hyperämien beseitigend (entzündungswidrig).

Eine Anzahl Metalle werden infolge ihrer Eigenschaft, gelbe (blonde) und schwarze Sulfide oder andere gefärbte Verbindungen zu bilden, als Haarfärbemittel benutzt. Dies ist jedoch Gegenstand eines besonderen Kapitels.

¹⁾ Wasserstoffion-Wirkung vgl. Säuren und Alkalien.

²⁾ Vgl. Desinfektionswirkung bei Phenol.

³⁾ Barinetti, Arch. d. Farmacol. speriment. 16, 210.

Al. Aluminiumsalze fällen organische Kolloide. Die Fällung erreicht bei einem bestimmten Verhältnis ein Maximum und ist reversibel. Sie wirken hauptsächlich adstringierend, Gefäßhypertrophien und Hyperämien beseitigend. Überdies erfolgt eine Resistenzerhöhung der roten Blutkörperchen gegen lösende Agenzien und eine Verminderung der Resorptionsgeschwindigkeit für toxische Produkte durch die Haut.

Infolge der weitgehenden hydrolytischen Dissoziation der Al-Salze erscheint die Metallwirkung durch die Säurewirkung (H-Ion) unterstützt.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Das aus Bauxit gewonnene Alkalialuminat wird durch CO_2 zersetzt und das gefällte $\text{Al}(\text{OH})_3$ in H_2SO_4 gelöst.

Kristallisiert mit $16\text{H}_2\text{O}$ und wird als wäßrige Lösung oder als Streupulver verwendet.

Die Wirksamkeit wird durch Agenzien, welche die Dissoziation zurückdrängen, wie K_2SO_4 ¹⁾, vermindert. Al-Sulfat wird in Form von Umschlägen und Waschungen bei Frostbeulen, lokalen Entzündungen und bei Hyperidrosis gebraucht.

AlCl_3 , analog dem Al-Sulfat aus Alkalialuminat oder durch Erhitzen von Al im HCl-Strom gewonnen, besitzt dieselben therapeutischen Eigenschaften wie die anderen Al-Salze, wirkt aber überdies infolge der Cl-Abspaltung desodorierend und wird bei Bromidrosis (Schweißfuß) angewendet.

Al-Acetat, essigsäure Tonerde, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, wird analog dem Al-Sulfat durch Auflösen von $\text{Al}(\text{OH})_3$, das aus Bauxit bzw. Alkalialuminat gewonnen wurde, durch Auflösen in Essigsäure hergestellt²⁾. Die so gewonnene Lösung wirkt stark adstringierend und wird ähnlich wie Al-Sulfat verwendet.

Das durch Eindampfen der Lösung erhaltene, infolge Ausfallens basischer Acetate nicht völlig lösliche Produkt ist infolgedessen im Handel nicht gangbar. Durch Zusatz von Hexamethylentetramin, ev. Zitronensäure, Milchsäure usw. wird die Hydrolyse verhindert und ein pulverisierbarer, kristallinischer in Wasser klar und leicht löslicher Rückstand erhalten³⁾.

Borate, Salizylate usw. haben eine geringe Bedeutung.

Cr. Chromverbindungen werden in der Kosmetik nur als Haarfärbemittel, allenfalls in sehr beschränktem Maße als Schminkfarbe verwendet (Chromgelb).

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, aus Chromeisenstein durch Glühen mit Kalk und Pottasche gewonnen, wird durch Reduktionsmittel wie Pyrogallol, zu rotbraunen, unlöslichen Chromoxyden reduziert.

Von dieser Reaktion wird beim Färben weißer Haare Gebrauch gemacht (Teinture brun).

Chromsäure, H_2CrO_4 , aus den Salzen durch H_2SO_4 abgeschieden, wird wie diese verwendet. Doch ist wegen der Giftigkeit und starken Ätzwirkung große Vorsicht geboten.

Mn. Die Sauerstoffverbindungen des Mangans zeigen wertvolle kosmetische Eigenschaften, die aber keine typischen Metallwirkungen sind, sondern vermutlich Wirkungen des Sauerstoffes:

MnO_2 -Kolloidal wird entweder aus $\text{Mn}(\text{OH})_2$ mit Hypochlorit oder aus KMnO_4 mit Thiosulfat erzeugt⁴⁾. Der Niederschlag geht beim vollständigen Aus-

¹⁾ Vgl. Alaun.

²⁾ Auch aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + Ca-acetat.

³⁾ DRP. 272516.

⁴⁾ Spring, Ber. 16, 1883.

waschen in eine dunkelbraune kolloidale Lösung über, die beim Eindampfen einen Rückstand hinterläßt, der aus 59,32 % Mn, 11,09 % H_2O und 29,59 % O besteht, entsprechend der Formel $\text{Mn}_7\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^1$). Die Lösung hat adstringierende Eigenschaften und wird besonders bei Frostbeulen empfohlen (Frostalla)²⁾.

KMnO_4 wirkt durch Sauerstoffabgabe antiseptisch und desodorierend und wird in sehr verdünnten Lösungen als Mund- und Gurgelwasser verwendet.

Es geht unter Sauerstoffabgabe in braunes MnO_2 über, besonders rasch in Gegenwart organischer Substanzen oder von Reduktionsmitteln. Es wird daher als Haarfärbemittel verwendet. Durch Permanganat hervorgebrachte Flecke sind durch Waschen mit Oxalsäurelösung zu entfernen. Die auf dem Haar hervorgebrachte Färbung läßt sich jedoch nicht durch Oxalsäure beseitigen.

Fe. Eisensalze zeigen normale Metallsalzwirkung. Sie wirken ätzend und adstringierend und werden vermöge ihrer schwarzen Sulfide und gefärbten Tannate als Haarfärbemittel verwendet.

FeSO_4 , aus Klaviersaitendraht durch Auflösen in H_2SO_4 und Umkristallisieren gewonnen³⁾, kristallisiert mit $7\text{H}_2\text{O}$, ist bei Hyperidrosis als 1—3 %iges Fußbad wirksam.

Auf die Haare gebracht, dunkeln diese allmählich zufolge des Cystinschwefels derselben, welcher mit dem applizierten Eisensalz schwarzes Schwefeleisen gibt. Zwecks rascherer Färbung verwendet man noch eine zweite Substanz in separatem Behältnis, welche meist aus Schwefel, Pyrogallol, Gallussäure oder Tannin besteht, welch letztere mit Eisen ebenfalls gefärbte Verbindungen liefern.

FeCl_3 , durch Lösen von Eisen in Salzsäure⁴⁾ als Lösung oder durch Erhitzen von Eisen im Chlorstrom als „Eisensublimat“ erhalten, wird es in der Kosmetik als Ätzmittel bei Warzen und Muttermalen und als Adstringens bei Fußschweiß gebraucht.

Zn. Zn-Salze zeigen normale Metallsalzwirkung.

ZnSO_4 wird durch Auflösen von Zn in H_2SO_4 gewonnen, kristallisiert mit $7\text{H}_2\text{O}$.

Es wirkt besonders gefäßerengend und leicht ätzend und wird mit Bädern, Waschungen und Umschlägen bei Frostbeulen, Rosacea, Hyperidrosis und als Schälmittel bei Pigmentmälen angewendet.

ZnCl_2 , wird am reinsten durch Lösen von Zn in Salzsäure, wobei das Metall im Überschuß vorhanden ist, erhalten.

Es wirkt ätzend, adstringierend und entzündungswidrig und wird daher bei Warzen, bei Pigmentationen (Epheliden) als Schälmittel, bei Hyperidrosis, Frostbeulen und Rosacea (Gefäßneubildung an der Nase) verwendet.

Eine besondere Art der Applikation ist das „Chlorzinkkollodium“, wobei ein inniger und lange andauernder Kontakt mit der Haut hergestellt wird (Warzen) und gleichzeitig eine Quellung und Erweichung der Haut infolge der an der Verdunstung verhinderten Hautfeuchtigkeit stattfindet.

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, wird durch Auflösen von ZnO in Essigsäure oder durch Umsetzung von ZnSO_4 mit Bleiacetat gewonnen und bildet talkartig glänzende schuppige Kristalle mit 3 Molen Kristallwasser. Kosmetische Verwendung wie ZnSO_4 .

¹⁾ Spring-Boeck, Bull. [2] 48, 170.

²⁾ C. 1918 I, 367.

³⁾ Auch aus den Beizlaugen der Verzinkereien oder aus Pyrit durch sulfatisierendes Rösten oder nach Meurer (D. R.-P. 110681).

⁴⁾ Oxydation des gebildeten FeCl_2 durch Chlor (auch aus Beizlaugen oder aus Fe_2O_3 durch Lösen in HCl).

$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{OH})_2$, sulfokarbolsaures Zn, hat kosmetisch dieselben Eigenschaften wie die übrigen Zn-Salze und keine besonderen Vorteile diesen gegenüber.

ZnO , wird durch Fällung der Zinksalze mit Na_2CO_3 , Waschen und Glühen des Niederschlages oder Verbrennen des Zinkdampfes mit zugeführter Luft, erhalten. Es bildet ein weißes Pulver, das Feuchtigkeit absorbiert (kapillare Attraktion) und bedeutende Deckkraft besitzt (Zinkweiß).

Wirkungsweise: Als Puder auf die Haut gebracht, wirkt es zunächst austrocknend, dann aber, vermutlich durch Auflösung in sauren oder alkalischen Hautsekreten, als typisches Metallsalz, also adstringierend, entzündungswidrig. Durch die Applikation als Salbe oder Seife kann der therapeutische Effekt rascher und sicherer erzielt werden, da in diesem Falle das ZnO der Haut in fein verteilter, resorbierbarer, vielleicht kolloidaler¹⁾ Form zugeführt wird.

Kosmetische Verwendung: Als Deckpuder infolge seiner großen Deckkraft und starken Adhäsion sehr geschätzt. Ferner als austrocknender und adstringierender Puder bei Seborrhoe, Hyperidrosis und nässenden Ekzemen, in Salben und Seifen bei Frostbeulen, Rosacea usw.

Cu, Cd, Ni. Kupfer und Cadmiumsalze wirken zwar ebenfalls wie Metallsalze im allgemeinen, werden aber ausschließlich zur Färbung der Haare benutzt.

CuSO_4 , u. a. aus Zementwasser (Grubenlauge) oder durch Rösten von Spurestein ($\text{FeS} + \text{CuS}$), Auslaugen der Röste und fraktionierte Kristallisation, gewonnen, wird als Haarfärbemittel mit Lösungen bzw. Suspensionen von Schwefel, H_2S , K_4FeCy_6 und Pyrogallol verwendet. Diese Agenzien erzeugen auf dem Haar dunkelbraune Färbungen. Soll das Haar tintenschwarz gefärbt werden, wird ein Zusatz eines Nickelsalzes gegeben.

CuCl_2 wird wie CuSO_4 , jedoch sehr selten gebraucht.

Häufiger wird eine ammoniakalische CuSO_4 -Lösung benutzt.

CdSO_4 gibt mit H_2S ein gelbes Sulfid und wird daher als Blondfärbemittel verwendet. Ammoniak bildet mit Cd komplexe Verbindungen, weshalb zur Erzeugung hellerer Färbungen $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, eventuell $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_3$ zur Anwendung gelangt.

Ag. Silbersalze zeigen die allgemeine Metallsalzwirkung sie wirken insbesondere antiparasitär, ätzend und adstringierend. Infolge der großen Affinität des Silberions zu Eiweißkörpern wirken sie sehr energisch. Ihre Tiefenwirkung ist jedoch verhältnismäßig gering, da die Chloride der Gewebsflüssigkeiten die Fällung zu unwirksamem, undissoziiertem und nicht resorbierbarem AgCl bewirken.

Es sind daher die Versuche sehr zahlreich, das Silber in einer durch Chloride nicht fällbaren, also maskierten Form zur Resorption zu bringen. Die große Reihe dieser Präparate haben jedoch den Nachteil, daß sie eben infolge dieser maskierten Silberbindung das Silber nicht in ionisiertem also wirksamem Zustande, sondern in unionisiertem Zustande enthalten. Es ist anzunehmen, daß das organisch (maskiert) gebundene Silber intrazellulär wieder aktiviert wird, oder aber, daß die Verbindungen als solche, also als undissoziierte Moleküle eine dem Silber ähnliche, wenn auch verminderte Wirkung entfalten. Ihrer bakteriziden Wirkung nach wären sie daher als Antiseptika zweiter Ordnung anzusprechen.

¹⁾ DRP. 228139.

1. Anorganische Salze.

AgNO_3 , durch Auflösen von Silber in HNO_3 erhalten. Es wirkt ätzend und bildet einen von reduziertem Silber schwarzen Schorf; es wirkt ferner adstringierend und antiseptisch.

In Gegenwart organischer Substanzen und anderer Reduktionsmittel erfolgt Reduktion zu metallischem Silber.

Kosmetische Verwendung: Als Höllenstein (geschmolzenes AgNO_3) zur Ätzung von Warzen, als 1%ige wäßrige Lösung bei Hyperidrosis und als antiseptisches Waschwasser.

Zufolge seiner Reduzierbarkeit zu metallischem Silber wird AgNO_3 in wäßriger Lösung als Haarfärbemittel (schwarz) benutzt. Zur rascheren Erzeugung der Färbung werden die Haare zuvor mit Reduktionsmitteln wie Pyrogallol, oder auch mit einer verdünnten NaSH -Lösung (Bildung von Ag_2S) benetzt. AgNO_3 wird auch in ammoniakalischer Lösung angewendet. Je mehr NH_3 , desto heller die Färbung.

AgF spaltet in wäßriger Lösung leicht HF ab und ist deshalb trotz seiner hervorragenden bakteriziden Eigenschaften für kosmetische Zwecke kaum geeignet¹⁾.

2. Salze organischer Säuren.

Durch Kombination mit wirksamen Komponenten erscheint die Silberwirkung gesteigert.

Ichthargan ist ein ichthyolsulfosaures Silber²⁾. Die Ichthyolsulfosäure wird wegen ihrer stark reduzierenden Eigenschaften vor der Neutralisation mit Ag_2O einige Zeit mit H_2O_2 behandelt, wodurch es gelingt, haltbare Silbersalze zu gewinnen. Braune, pulverförmige, in Wasser, Glycerin und Alkohol lösliche Masse mit 30% Ag.

Ichthargol ist ein in Wasser unlösliches ichthyolsulfosaures Silber. Es enthält ebenfalls 30% Ag und ist als antiseptisches Streupulver in Verwendung.

Itrol (Heyden), ein Silbercitrat, erhalten durch Umsetzen von Na-Citrat mit AgNO_3 , ist in 3800 Teilen Wasser löslich und wird als 0,2—0,25%ige Lösung verwendet (enthält 59,56% Ag).

Ätol (Heyden), milchsaures Silber, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOAg} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in Wasser lösliches kristallinisches Pulver, wird aus Ag_2CO_3 und Milchsäure dargestellt, wirkt konzentriert reizend, verdünnt adstringierend und antiseptisch, wird als Gurgelwasser verwendet (enthält 44,35% Ag).

Fettsaures Silber (löslich). Durch Fällung von Seife mit AgNO_3 und Auflösen des fettsauren Silbers in verdünntem Ammoniak, gewonnen³⁾. Die so erhaltene Lösung hat resorbierende, adstringierende und entzündungswidrige Eigenschaften.

An Stelle gewöhnlicher Fettsäure kann auch geschwefelte Fettsäure zur Reaktion gelangen.

3. Silbereiweißverbindungen

besitzen eine sehr bedeutende Tiefenwirkung, werden reizlos resorbiert und sind in hohem Grade bakterizid. Sie haben jedoch mehr dermatologisches als kosmetisches Interesse und sollen deshalb nur kurz erwähnt werden.

¹⁾ Fränkel, Arzneimittelsynthese.

²⁾ DRP. 112630, 114394.

³⁾ DRP. 239074, 287797.

Protargol ist Silberpeptonat, das mit Hilfe von Albumose als Schutzkolloid in kolloidale Lösung gebracht wurde.

Largin ist protalbinsaures Silber mit kolloidalem Ag_2O (8,3% Ag).

Argonin ist Silbercaseinat mit 10% Silber.

Nargol, nucleinsaures Silber (10% Ag).

Novargon, Argyrol, Sophol sind Präparate, die sich im wesentlichen von den oben genannten nicht unterscheiden.

4. Kolloidales Silber.

Auch in dieser Form kommt das Silber nicht in Ionenform zur Geltung, sondern als nicht dissoziiertes Molekül. Die Wirkung dieser Präparate ist auch geringer als die der ionisierten Verbindungen, hingegen ist die Tiefenwirkung bedeutend. Übrigens haben auch diese Präparate nur dermatologisches Interesse (Kollargol — 80% Ag, Lysargin — 80% Ag)¹⁾.

Pb wirkt wie andere Metalle ätzend und adstringierend, ist ein starkes Körpergift und bei offenen Wunden gefährlich.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, durch Auflösen von PbO oder PbCO_3 in Salpetersäure gewonnen. Als adstringierendes Mittel bei Hyperidrosis, mit Glyzerin gemischt bei aufgesprungenen Händen empfohlen.

$\text{Pb}(\text{OH} \cdot \text{NO}_3)$, Plumbum subnitricum, wird als trockenes, langsam wirkendes Schäl- und Ätzmittel zur Beseitigung verdickter schwieliger Haut und besonders bei eingewachsenen Nägeln angewendet.

PbCl_2 , wird aus Bleisalzen mit HCl oder NaCl gefällt. Wirkt schwach adstringierend und wird als Deckpuder benutzt.

$\text{Pb}(\text{OH} \cdot \text{CO}_3)_2$, Bleiweiß, Kremserweiß, wird aus Bleiplatten mit Essigsäure, welche einer Gärung unterworfen wird (holländische Methode) oder in Rauchkammern der Einwirkung von Luft und Kohlensäure ausgesetzt (Kremser-Methode), erzeugt. Nach englischen Verfahren wird CO_2 in Pb -Acetatlösung geleitet. Französische Verfahren stellen Lösungen von basischem Bleiacetat her und fällen daraus ein reineres, einheitlicheres Produkt. Der Verfahren gibt es noch eine ganze Reihe, darunter auch ein elektrolytisches.

Je nach der Fabrikationsmethode wird ein Produkt von mehr oder weniger blendender Weiße erhalten. Die feinste Sorte heißt Perlweiß.

Es wird als Deckpuder von intensivster Deckkraft verwendet, ferner als adstringierendes Streupulver bei Hyperidrosis, Seborrhoe der Kopfhaut, lokalen Hyperämien, Frostbeulen und Akne (auch als Bleiweißsalbe).

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Bleizucker, durch Auflösen von PbO in Essigsäure erhalten, zeigt eine der essigsauren Tonerde ganz analoge Wirkung.

Er kommt bei Hyperidrosis, Hyperämien (Entzündungen) und Seborrhoe zur Anwendung.

$\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{Pb} \cdot \text{OH}$, Bleiessig, durch Digerieren von überschüssigem PbO mit Essigsäure erhalten, wird wie Bleizucker verwendet; dient zur Herstellung von Bleisalben.

Fettsaures Blei, Bleipflaster, wird beim Kochen von Fetten mit PbO erhalten, wirkt leicht ätzend (reizend), adstringierend. Wird zur Abschälung von Schwielen, Hühneraugen, zur Herstellung von Brandsalben, zur Beseitigung von Hyperämien, bei Hyperidrosis, Frostbeulen, Akne und Ekzemen verwendet.

¹⁾ Siebert, Zeitschr. f. Hygiene u. Inf.-Krankheiten 65, 305.

Hebrasche Diachylonsalbe ist Bleipflaster mit gleichem Teil Olivenöl zusammengeschmolzen.

Hg. Quecksilbersalze wirken noch stärker wie Silbersalze, ätzend, reizend und bakterizid. Die Wirkung ist eine Ionenwirkung; doch wurden, um bei gleichzeitiger Erhaltung der bakteriziden Wirkung die ätzende zu vermindern, eine große Zahl von Präparaten hergestellt, in denen das Hg nicht in ionisierter, sondern in komplexer (maskierter) Form enthalten ist. Solche Präparate wurden ferner zu dem Zwecke hergestellt, um in Seifenkörpern haltbare, zur Fabrikation von Quecksilberseifen geeignete Verbindungen zu besitzen. Ionisiertes Quecksilber setzt sich nämlich mit Seife zu unlöslichem, unwirksamem fettsaurem Quecksilber um.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß mit dem Verschwinden der Ionenreaktion auch die therapeutische Wirksamkeit bis auf den Nullpunkt herabsinkt. Es ist daher von Wichtigkeit, daß dem Quecksilber wenigstens noch eine salzbildende Valenz erhalten bleibt. Man bezeichnet solche Verbindungen als halbkomplex¹⁾. Je nachdem solche Verbindungen in wäßriger Lösung mit NaOH und NH_4HS reagieren, unterscheidet man vollkomplexe (reagieren weder mit NaOH noch mit NH_4HS) und pseudokomplexe (reagieren noch mit einem oder dem anderen Reagens).

Durch Kombination mit therapeutisch wirksamen Komponenten, durch Einführung von Methyl, Halogen usw. in aromatische Komponenten, wobei die bei Phenol besprochenen Gesetzmäßigkeiten gelten, können Präparate von hohem bakteriziden Wert erhalten werden.

Vollkomplexe Verbindungen sind, wenn sie überhaupt einen antiseptischen Wert besitzen, als Antiseptika zweiter Ordnung anzusprechen, sofern nicht intrazellulär eine Abspaltung von Hg-Ion erfolgt.

Im übrigen ist zu bemerken, daß gerade die ätzende und reizende Wirkung des Quecksilbers in der Kosmetik oft die gewünschte und wertvolle ist. Einige der hier angeführten Präparate haben daher nur dermatologisches Interesse.

I. Anorganische Salze und Verbindungen.

HgCl_2 , Sublimat, wird u. a. aus HgSO_4 durch Erhitzen mit NaCl in Kolben oder Retorten als weiße, kristallinische Masse erhalten. Es ist löslich in 15 Teilen Wasser (bei 10°), in 3 Teilen Alkohol und in 4 Teilen Äther. Seine Löslichkeit in Wasser wird durch NaCl erhöht.

Wirkungsweise: Eiweißfällend, daher ätzend, reizend, und antiseptisch. Es bewirkt, auf die Haut gebracht, Entzündungen, die bei Anwendung verdünnter Lösungen oberflächlich bleiben, und mit Abhebung der obersten Epidermisschichten in Form von Blasen enden. Sehr verdünnte Lösungen wirken reizend und entwicklungserregend.

Kosmetische Verwendung: Als ätzendes und schälendes Mittel bei Warzen, Schwielen, Hühneraugen, Sommersprossen usw., als reizendes und entwicklungserregendes Mittel bei Haarausfall (Alopecie) und als antiseptisches Waschwasser in 1%iger wäßriger Lösung.

Zubereitung: Sublimatpastillen sind Mischungen von 1 g HgCl_2 mit der zur Lösung nötigen Menge NaCl und einem roten Farbstoff²⁾; eine Pastille ist in 1 Liter Wasser zu lösen. Für manche Zwecke werden alkoholische Lösungen gegeben, ferner Salben und mit Kollodium äther-alkoholische Lösungen. In letzterer Form kommt neben der intensiven Quecksilberwirkung noch das Quellen der Haut infolge der an der Verdunstung verhinderten Hautfeuchtigkeit in Betracht; dasselbe

¹⁾ Schöller-Schrauth, Med. Klinik 1912, 694, 1200.

²⁾ Eosin.

gilt von den Pflastern, welche hauptsächlich als erweichende Mittel bei Schwielen und Hühneraugen Verwendung finden.

Seifen sind vollkommen wertlos.

$\text{Hg}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$, weißer Präzipitat, durch Fällung einer HgCl_2 -Lösung mit NH_3 erhalten, ist ein feines Pulver von sehr schöner weißer Farbe.

Er wird durch die Sekrete der Schweißdrüsen gelöst und entfaltet im wesentlichen dieselbe Wirkung wie Sublimat, nur viel langsamer und milder. Vermöge seiner feinen Pulverform wirkt er austrocknend (kapillare Attraktion).

Die kosmetische Verwendung erstreckt sich daher auf alle, durch Quecksilbersalze im allgemeinen zur Heilung gebrachten Hautanomalien, besonders Pigmentationen und Haarausfall. Infolge seiner bedeutenden Deckkraft wird er auch als weißer Deckpuder verwendet.

Er wird als Streupulver (Puder) und Salbe gegeben.

HgCl , Kalomel, kommt in der Kosmetik zufolge seiner Unlöslichkeit nur als austrocknender und deckender Puder zur Anwendung.

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgNO_3 und $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ wirken im wesentlichen wie Sublimat und werden wie dieses angewendet.

2. Komplexe (organische) Verbindungen.

a) An N gebundenes Hg.

Sublamin, Äthylendiamin-Quecksilbersulfat, besteht aus 3 Molekülen HgSO_4 und 8 Molekülen $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ und enthält 43 % Hg in halbkomplexer Form. Als Bestandteil antiseptischer Stückseifen vielfach in Verwendung¹⁾. Doch sind auch diese Seifen nicht dauernd haltbar, da das Präparat durch die Einflüsse des Seifenkörpers reduziert wird.

Formamid-Quecksilber, $\text{HCO} \cdot \text{NH} \rangle \text{Hg}$ und $\text{HCO} \cdot \text{NH} \rangle$

Succinimid-Quecksilber, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \rangle \text{N} - \text{Hg} - \text{N} \langle \text{CO} \cdot \text{CH}_2$,
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \quad \quad \quad \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ enthalten

das Hg in vollkomplexer Form.

Es existieren noch eine große Anzahl der Verbindungen von Hg mit Aminen, Aminosäuren und Säureamiden ähnlicher Art. Sie erfüllen ihren Zweck zum großen Teile nicht.

b) An C gebundenes Hg.

a) Cyanide.

$\text{Hg}(\text{CN})_2$, u. a. durch Kochen von HgSO_4 mit K_4FeCN_6 oder von HgO mit Berlinerblau erhalten, farblose Kristalle, verhält sich gegenüber NaOH komplex, gibt jedoch mit NH_4SH eine schwarze Fällung (Pseudokomplex).

Wird für antiseptische Stückseifen verwendet.

$\text{O} \langle \text{Hg} - \text{CN}$
 $\quad \quad \quad \text{Hg} - \text{CN}$, verhält sich wie das Cyanid, kommt in Form blaufärbter Tabletten als Sublimatersatz in den Handel.

β) Merkurierte Karbonsäuren der aliphatischen Reihe:

In diesen Präparaten, mit Ausnahme der in der α -Stellung zur Karboxylgruppe merkurierten Quecksilberfettsäuren der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{HgOH}) \cdot \text{COOH}$, ist das Hg sehr fest gebunden. In letzteren Verbindungen verhält es sich wie in den Cyaniden, pseudokomplex. Mit Rücksicht auf die angestrebte möglichst große Löslichkeit der Präparate kommen nur die Alkalisalze der merkurierten

¹⁾ DRP. 125095.

Fettsäuren in Betracht. Die zweite Valenz des Quecksilbers ist in den meisten Fällen mit der OH-Gruppe abgesättigt; es ist also halbkomplex.

β -Oxyquecksilberpropionsaures Na, $\text{CH}_2(\text{HgOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$, enthält das Hg in fester, halbkomplexer Bindung, reagiert mit NaOH und NH_4SH nicht, besitzt aber wegen der Schwierigkeit der Herstellung geringen praktischen Wert.

Oxyquecksilberölsaures Na, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{HgOH}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COONa}$, wird durch Kochen von Ölsäureestern mit HgO in alkoholischen Lösungsmitteln und Verseifung gewonnen¹⁾. Es wird zufolge seiner Lipidlöslichkeit als Antiseptikum zweiter Ordnung anzusprechen sein. Schrauth empfiehlt das Präparat zur Herstellung von Quecksilberseifenspirit, der bedeutenden kosmetischen Wert haben müßte.

Oxyquecksilberstearinsaures Na,



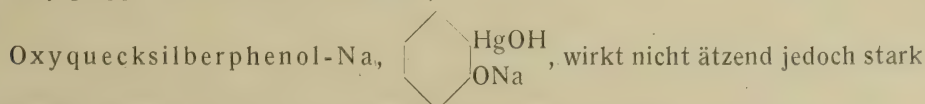
Herstellung, Eigenschaften und Verwendung analog der entsprechenden Ölsäureverbindung.

γ) Merkurierte Phenole und aromatische Karbonsäuren.

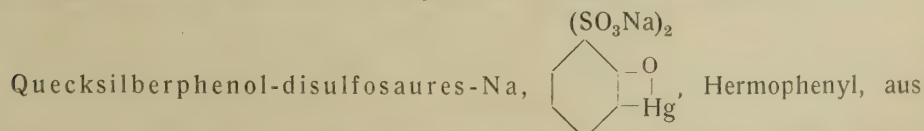
Die in dieser Gruppe vertretenen Präparate enthalten das Quecksilber an den Kernkohlenstoff gebunden in sehr fester, zumeist halbkomplexer Form. Der Wert dieser Präparate wird durch die Wirksamkeit der Komponenten erhöht. Durch Einführung von indifferenten Gruppen in den Phenolrest wie CH_3 , und durch Halogene wird die Wirksamkeit erhöht, durch saure Gruppen wie OH, COOH, SO_3H wird die Wirkung vermindert oder ganz vernichtet. So besitzt z. B. die Oxyquecksilbersalizylsäure gegenüber dem Oxyquecksilberphenol eine relativ geringe Desinfektionskraft.

Auch diese Gruppe von Präparaten kommen als Alkalisalze zur Anwendung.

Sie werden ganz allgemein durch Erhitzen der halogenisierten Phenole und Karbonsäuren mit HgO oder Hg-Salzen, wobei eine Substitution des Kernhalogens gegen Quecksilber bzw. gegen die HgOH-Gruppe erfolgt, und Auflösen in Alkali, hergestellt²⁾. Oxyquecksilberkarbonsäuren werden auch direkt durch Erhitzen der Quecksilbersalze der halogenisierten Karbonsäuren erhalten, indem das Hg von der Karboxylgruppe in den Kern wandert³⁾.



bakterizid. Wird als Zusatz zu antiseptischen Stückseifen verwendet.



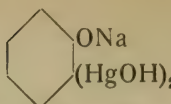
phenoldisulfosaurem Na durch Kochen mit HgO erhalten⁴⁾. Infolge der sauren Sulfogruppen ist der bakterizide Wert des Präparates stark beeinträchtigt. Es wird zur Herstellung der Hermophenylseifen verwendet.

¹⁾ DRP. 228877, 246207.

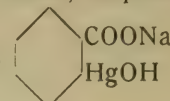
²⁾ DRP. 234054, 234851.

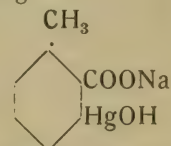
³⁾ DRP. 234914.

⁴⁾ DRP. 132660.

Dioxyquecksilberphenol-Na, , Providol, findet in der Pro-

vidolseife¹⁾ ausgedehnte Verwendung und wird als Prophylaktikum gegen alle Schäden, die in das Gebiet der Kosmetik fallen, empfohlen (Schrauth).

Oxyquecksilberbenzoesaures Na, , besitzt eine dem Sublimat nicht nachstehende antiseptische Wirkung.

Oxyquecksilber-o-toluylsaures Na, , Afridol, übertrifft

nicht nur die meisten Desinfektionsmittel an bakterizider Kraft, sondern wirkt auch hervorragend keratoplastisch, entwicklungsregend. Als Afridolseife bei Furunkulose, Akne, Seborrhoe und bei allen sonstigen parasitären Haut- und Haarkrankheiten vielfach verwendet.

3. Kolloidales Hg.

Kolloidales Hg verhält sich wie eine komplexe Quecksilberverbindung. Das in kolloider Suspension resorbierte Metall wirkt nicht als Ion. Es wird möglicherweise unter Energieaufwand intrazellulär in das Ion umgewandelt.

Es wirkt nicht ätzend und besitzt eine beträchtliche Tiefenwirkung.

Die große Zahl der hierhergehörigen Präparate kommen in der Kosmetik kaum zur Verwendung; sie besitzen ausschließlich dermatologisches Interesse.

Die durch inniges Verreiben metallischen Quecksilbers mit Fetten (Lanolin) erzeugte „graue Salbe“ könnte man als Fettsol ansprechen und dieser Gruppe von Präparaten anreihen. Sie wird in der Kosmetik des öfteren zur Entfernung von Schwielen und Warzen benutzt. —

Bi. Bisalze wirken infolge ihrer geringen Löslichkeit sehr schwach ätzend, adstringierend und antiparasitär. Ihre vielfache Anwendung als Wundstreupulver beruht allem Anscheine nach auf der austrocknenden Wirkung des Pulvers wie darauf, daß es mit Flüssigkeiten einen homogenen Brei oder eine dünne Milch gibt, wodurch eine mechanische Verstopfung der feinsten Blut- und Lymphgefäße stattfindet²⁾.

BiONO_3 , Bismutum subnitricum, löst sich zum Teil in den Hautsekreten und entfaltet eine leicht schälende und adstringierende Wirkung. Wird daher bei Sommersprossen, Seborrhoe usw. angewendet, ferner als austrocknender Puder bei Hyperidrosis und als weißer Deckpuder zufolge seiner starken Deckkraft.

In gleicher Weise verwendet werden die übrigen basischen Salze wie BiOCl , $\text{BiO} \cdot \text{CH}_3\text{COO}$, BiOHCO_3 .

Als Salben appliziert, können sie bei empfindlicher Haut Entzündungen hervorrufen.

Mit allerlei Phenolen und Säuren kombiniert ergeben sich eine Unzahl von Präparaten, wie Bigallat (Dermatol), Tribromphenolwismut (Xeroform) usw., welche alle als Jodoformersatz sehr wertvoll, für die Kosmetik aber weniger von Interesse sind.

¹⁾ DRP. 246880.

²⁾ Fränkl, Arzneimittelsynthese.

Kapitel 14.

Kosmetische Chemie der Säuren und Alkalien.

Von Dr. R. Hauschka-Wien.

Säuren und Alkalien, die chemisch aktivsten Substanzen, führen zu tiefgreifenden chemischen Veränderungen der Epidermis und des Hautgewebes, desgleichen sind die Sekrete der normalen wie der abnormalen Haut ihren Einflüssen ausgesetzt. Sie gehören zu den gebräuchlichsten Mitteln in der Kosmetik und lassen sich in unzähligen Variationen von der feinsten bis zur energischsten Wirkung abstufen.

I. Säuren.

Säuren reagieren mit Eiweiß unter Bildung von Säureeiweiß: $R \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HS} \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Da für den Hydratationszustand des Eiweißes dessen elektrische Ladung bestimmend ist, ionische Eiweißteilchen einen weit höheren Hydratationsgrad aufweisen als neutrale, so ergibt sich für das stark ionisierte Säureeiweiß eine weitgehende Hydratation. Es bilden sich Gallerten (Acidalbumin, Syntonin). Konzentrierte Säuren führen zu einer raschen Koagulation, die mit einer tiefgreifenden Veränderung der Struktur des Moleküls verbunden ist. Andauernde Einwirkung bewirkt vollständigen Abbau des Moleküls zu seinen Bausteinen, den Peptiden und Aminosäuren.

Diese Wirkung der Säuren äußert sich auf der Haut ätzend. Die zerstörten Gewebssubstanzen bilden auf der durch die Reaktion angegriffenen Stelle charakteristische Decken, Schorfe. H_2SO_4 erzeugt einen feuchten braunen, HNO_3 einen trockenen gelben Schorf. Derselbe ist gelbbraun, trocken bei Chromsäure, feucht graubraun bei Milchsäure und weiß trocken bei Essigsäure und Chloressigsäure.

In der Kosmetik wird diese Ätzwirkung zur Entfernung von Warzen, Schwielen und Muttermalen benutzt.

Verdünnte Säuren wirken gefäßverengend, jedenfalls eine Wirkung des H-Ions, das sich in vielen Fällen den Metallen ganz analog verhält¹⁾.

Untersuchungen der Säurekontraktion der Muskel haben ergeben, daß die Kontraktion um so stärker ist, je stärker die Säure dissoziiert ist. HCl und H_2SO_4 wirken doppelt so stark wie Milchsäure²⁾.

Die antiseptische Kraft verdanken die Säuren ebenfalls ihrem H-Ion, und

¹⁾ Vgl. Metalle.

²⁾ Kopyloff, Pflügers Arch. d. Physiol. **153**, 366.

zwar ist sie, man könnte fast sagen, eine Funktion des Dissoziationsgrades. Agenzien, welche die Dissoziation zurückdrängen, z. B. NaCl bei HCl, Na-Acetat bei Essigsäure usw. hemmen auch die antiseptische Wirkung.

Auf die Hautsekrete wirken die Säuren lösend. Obzwar man von einer „Verseifung des Hauttalges“ nicht gut sprechen kann, besteht doch die Tatsache, daß fettige Haut durch Anwendung verdünnter Säuren trocken, rauh und spröde wird. was keineswegs allein auf die sekretionsbeschränkende Wirkung zurückgeführt werden kann.

Infolge ihrer chemischen Aktivität sind die Säuren auch in der Lage, Farb- und Geruchstoffe zu zerstören und damit bleichend und desodorierend zu wirken.

Der Vielseitigkeit der Säurewirkung entsprechend ist auch das Verwendungsgebiet in der Kosmetik ein sehr großes. Als Ätz- und Schälmittel werden sie verwendet bei Warzen, Schwielen, Hühneraugen, hypertrophischen Narbenkeloiden, bei Pigmentationen, Epheliden (auch als Bleichmittel) usw., als adstringierende und austrocknende Mittel bei Hyperidrosis, Seborrhoe, Alopecie, Frostbeulen; als Bleichmittel in der Haarkosmetik und endlich als neutralisierendes Mittel bei alkalischem Mundspeichel und Zahnstein.

Sowohl anorganische als auch organische Säuren wie auch saure und weitgehend hydrolitisch gespaltene Salze zeigen im wesentlichen mit wenigen Ausnahmen dieselben therapeutischen Eigenschaften.

1. Anorganische Säuren.

HCl, aus NaCl durch H_2SO_4 abgeschieden und destilliert. Wird bei Sommersprossen, Akne und Erythemflecken als „Liqueur styptique“ (Mischung von Salzsäure, Alkohol und Parfum) verwendet. Bei höckerigen Fingernägeln wirkt die Salzsäure durch oberflächliche Anätzung und Auflösung der geringsten Unebenheiten als Poliermittel. Mundwässer enthalten bis 0,1 % HCl.

H_2SO_4 , aus Schwefel durch Verbrennen mit Kontaktsubstanzen oder Stickoxyden gewonnen, wirkt ätzend und adstringierend (bei Fußschweiß, als Bad).

HNO_3 , Endprodukt der Stickstoffindustrie, wird als Ätzmittel und als adstringierendes Mittel bei Frostbeulen und Erythemen angewendet.

H_3PO_4 , wird als neutralisierendes Mundwasser (0,3 %ig) benutzt.

H_3AsO_3 , wird durch Sublimieren aus gerösteten Arsenerzen gewonsen. Arsenige Säure besitzt die Eigenschaft, nur krankhafte Gewebe (Granulationsgewebe) anzuätzen, die gesunde Haut jedoch unverletzt zu lassen. Sie ist daher ein geschätztes Ätzmittel für Warzen und Hauthypertrophien.

Wird als Pulver (pulvis cosmi), Pflaster oder Salbe gegeben.

H_2BO_3 , wird aus Borax oder Boracit mit HCl abgeschieden. Borsäure wird wegen ihrer milden Wirkung sehr viel verwendet; als Schälmittel bei Epheliden, als adstringierendes Mittel bei Hyperidrosis, besonders bei Fußschweiß, bei Frostbeulen, Ekzemen, aufgesprungenen Lippen und als neutralisierendes und antiseptisches Mittel für Mundwässer.

Sie wird in wäßriger Lösung für Waschungen, Bäder und Umschläge, ferner als Salbe und Pflaster gegeben.

CO_2 , Kohlensäure wird nicht in ihrer Eigenschaft als Säure verwendet, da sie auf die in Frage kommenden Stoffe eine Wirkung als solche auch gar nicht auszuüben imstande ist, sondern als Kälteträger, in Form von Kohlensäureschnee.

Der Effekt ist eine Zerstörung des lebenden Gewebes durch Erfrierung, also eine Ätzwirkung.

Die Kohlensäure wird zu diesem Zwecke aus der Bombe in einen Lederbeutel ausströmen gelassen, in welchem sie sich als Schnee niederschlägt. Aus demselben wird ein der Größe der zu ätzenden Hautstelle entsprechender Schneeball geknetet und durch 5 bis 60 Sekunden aufgedrückt. Die geätzte Hautstelle wird alsbald in Form einer Blase abgehoben.

H_2CrO_4 , aus den Chromaten durch Schwefelsäure abgeschieden, stellt ein heftig wirkendes Ätzmittel dar. Wird zur Entfernung von Warzen und sonstigen Hauthypertrophien verwendet. Chromsäure wird auch als energisch adstringierendes Mittel bei Hyperidrosis gebraucht. Sie ist ein heftiges Körpergift.

2. Organische Säuren.

CH_3COOH , wird aus Holzteer oder aus Alkohol durch saure Gärung gewonnen, wird vielfach mit Mineralsäuren verfälscht.

Essig bewirkt infolge seiner gefäßverengenden Wirkung ein angenehm erfrischendes anregendes Gefühl. Er wird daher in Form der Toilettessige (Essig + Parfum) als Zusatz zum Waschwasser in großen Mengen konsumiert. Als Ätz- und Schälmittel wird er wie alle anderen Säuren verwendet (Schälpaste aus Essig, Honig und bitteren Mandeln ist ein volkstümliches Mittel).

Wird auch als Poliermittel für Fingernägel verwendet.

CCl_3COOH , Trichloressigsäure, aus Chloralhydrat durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen, wird als Ätzmittel für Warzen gebraucht.

$\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$, Milchsäure, erhalten durch Milchsäuregärung des Zuckers, wird als Ätzmittel bei Warzen, Hühneraugen, Sommersprossen, als adstringierendes und neutralisierendes Mittel in Mundwässern angewendet.

$\text{COOH}\cdot\text{COOH}$, Oxalsäure, durch Schmelzen von Sägemehl mit Kali oder Natron hergestellt, wird als neutralisierendes Mittel in Mundwässern, zugleich als bleichendes Mittel gebraucht.

$\text{COOH}\cdot(\text{CHOH})_2\cdot\text{COOH}$, Weinsäure, aus Weinstein. Adstringierendes Mittel bei Hyperidrosis.

$\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \end{smallmatrix}\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, Zitronensäure, aus Zitronensaft gewonnen¹). Schälmittel bei Epheliden, Erythemflecken, trockenen Ekzemen. Adstringierendes Mittel bei Hyperidrosis, Frostbeulen. Poliermittel für Fingernägel und Haarbleichmittel.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$, Benzoesäure, aus Toluol durch Oxydation gewonnen. für adstringierende, neutralisierende und antiseptische Mundwässer.

$\text{o}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \end{smallmatrix}\text{COOH}$, Salizylsäure, wird durch Erhitzen von Phenolnatrium im CO_2 -Strom bei 180—220° hergestellt (Kolbes Synthese).

Die Salizylsäure nimmt unter den anderen Säuren insofern eine Ausnahmestellung ein, als ihre Wirkung auf die Haut einigermaßen modifiziert ist: Sie wirkt ätzend (Gewebe zerstörend), zugleich aber reizend, entwicklungsanregend, die Neubildung der zelligen Elemente der Cutis (Lederhaut) anregend. Es erfolgt also eine rasche Abstoßung der zerstörten Epidermisschichten und Bildung neuer Hautelemente. Die Salizylsäure wirkt ferner entzündungswidrig, bei andauernder Reizwirkung aber auch entzündungserregend. Sie wirkt weiter gefäßverengend, tonisierend und antiseptisch wie die anderen Säuren.

Kosmetische Verwendung: Zufolge ihrer Epidermis-regenerierenden (keratoplastischen) Wirkung gelangt sie zur Entfernung von Hühneraugen, Schwielen und sonstigen Hauthypertrophien, ferner zur Abschälung von Pigmentmalen,

¹) Auch aus Zucker durch Gärung (DRP. 72957).

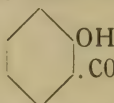
Sommersprossen zur Verwendung. Für diese Zwecke wird sie als wäßrige oder alkoholische Lösung, als Salbe oder Pflaster gegeben. Besonders die letztere Form ist infolge des Quellens und Erweichens der Haut durch die an der Verdunstung verhinderten Hautfeuchtigkeit überaus wirksam.

Als adstringierendes Mittel wird sie bei Hyperidrosis, bei Seborrhoe und Alopecie gegeben. Bei Seborrhoe kommt auch die keratoplastische, bei Alopecie die reizende, entwicklungserregende Wirkung zur Geltung.

Sie wird bei Hyperidrosis hauptsächlich als Streupulver mit Talkgrundlage gegeben, sonst als Lösung, Salbe oder Seife.

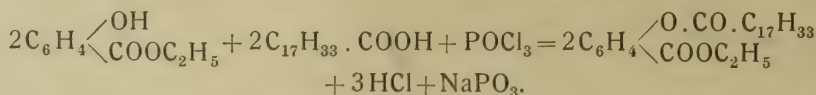
Bezüglich der letzteren ist jedoch zu bemerken, daß sie infolge der Umsetzung im Seifenkörper zu Na-Salizylat und freier Fettsäure gänzlich wirkungslos wird. Es wurde daher versucht, die die Salizylsäurewirkung in wünschenswerter Weise ergänzende Seifenwirkung dadurch zu ermöglichen, daß die vollkommen entwässerte, überfettete Seife gewissermaßen als indifferente Salbengrundlage benutzt wird¹⁾.

Von den Salizylsäurepräparaten, die an sich unwirksam, im Augenblicke der Anwendung jedoch durch Wasser und Seife Salizylsäure abspalten oder aber intrazellulär aufgespalten werden, sind die Ester zu erwähnen.

Salizylsäure-phenolester, Salol,  COOC_6H_5 , wird durch Erhitzen

von Salizylsäure auf 220° erhalten. Es wird in Seifen und Mundwässern angewendet (Odol).

Ein Präparat, welches sowohl eine veresterte Karboxylgruppe als auch eine veresterte Phenolhydroxylgruppe hat, wird durch Behandeln von Salizylsäure-äthylester mit Ölsäure und einem Kondensationsmittel erhalten²⁾.



Statt Ölsäure kann auch Erukasäure, Rizinusölsäure, Palmitin- und Stearinsäure verwendet werden. Die so erhaltenen Produkte sollen durch die Haut leicht und nicht reizend resorbiert werden. Da die Präparate auf diese Weise zufolge ihrer Lipoidlöslichkeit zu Antiseptika zweiter Ordnung werden, sind die allgemeinen diesbezüglichen Gesetzmäßigkeiten für die Salizylsäurekomponente gültig. Im Kern chlorierte oder methylierte Präparate müßten demnach an Wirksamkeit gewinnen.

Gerbsäure, Tannin, ein Galloylgallussäureglykosid, wird aus Galläpfel, Eichenrinde usw. gewonnen. Sie ist ein starkes Eiweiß-fällendes Agens, wirkt dementsprechend energisch adstringierend und antiparasitär, welchen Eigenschaften sie ihre Bedeutung in der Kosmetik verdankt. Sie wird insbesondere zur Behandlung von Hyperidrosis, aber auch bei Frostbeulen, Seborrhoe, weichen Fingernägeln, aufgesprungenen Lippen und Mundwinkeln gebraucht. Auch als Mundwasser zur Tonisierung des Zahnfleisches wird sie verwendet.

Zufolge ihrer Eigenschaft mit Metallen gefärbte Salze zu liefern, wird sie als Haarfärbekomponente angewendet.

Methylenditannin, ist das Kondensationsprodukt mit Formaldehyd³⁾ = Tannin—CH₂—Tannin. Dem Präparat kommt im wesentlichen die adstringierende Tanninwirkung zu.

¹⁾ DRP. 154548, 157385, 193199.

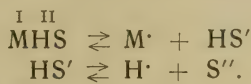
²⁾ DRP. 206056.

³⁾ DRP. 88082.

Tannobromin ist Dibromtannin-Formaldehyd¹⁾, wirkt antiseptisch und adstringierend, wird bei Hyperidrosis, Seborrhoe, Alopecie und besonders bei Frostbeulen angewendet. (Frostinbalsam²⁾ besteht aus 1 T. Tannobromin, 10 T. Kolloidum, 1 T. Alkohol und 0,5 T. Benzoetinktur.)

3. Salze.

a) Saure Salze. Die sauren Salze dissoziieren unter Freiwerden eines H-Ions:



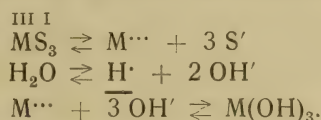
In der Tat ist auch in therapeutischer bzw. kosmetischer Beziehung typische Säurewirkung festzustellen.

NaHSO_4 wirkt adstringierend und ätzend und wird hauptsächlich zur Entfernung von Warzen verwendet.

$\text{COOH} \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{COOK}$, Weinstein, wird wie Weinsäure angewendet, auch bei Seborrhoe.

Er wird vielfach mit NaHSO_4 verfälscht.

b) Hydrolytisch gespaltene Salze. Salze schwacher Basen mit starken Säuren dissoziieren in der Weise, daß das Metallion in der dem Dissoziationsgrad entsprechenden Konzentration nicht existenzfähig ist, daher aus dem Wasser unter Freimachen des H-Ions mit dem OH-Ion ein undissoziiertes Molekül bildet.



In diese Gruppe gehören alle Schwermetallsalze, insbesondere die Eisen- und Aluminiumsalze, bei welchen die Hydrolyse, wie bekannt, zur quantitativen Ausfällung des Metalls als Hydroxyd führen kann.

Die kosmetische Wirkung dieser Salze ist durch das freie H-Ion mitbestimmt, und zwar, weil, die Metallion- und H-Ionwirkung einander ziemlich ähnlich ist, die Metallionwirkung unterstützend und ergänzend³⁾.

II. Alkalien.

Alkalien reagieren mit Eiweiß unter Bildung von Alkalieiweiß: $\text{R} \begin{array}{l} \text{COOM} \\ \text{NH}_2 \end{array}$.

Wie das Säureeiweiß ist auch das Alkalieiweiß durch einen hohen Grad der Ionisation, also auch der Hydratation ausgezeichnet. Es bilden sich Gallerten (z. B. Alkalialbuminate), die sich aber unter Abbau des Moleküls in überschüssigem Alkali auflösen. Die Wirkung auf die Haut ist daher eine quellende, erweichende, lösende; bei Anwendung konzentrierter Lauge bildet sich wie bei Säuren ein Schorf.

Auf die Hautsekrete wirken Alkalien; ähnlich wie die Säuren, lösend. Man kann wohl auch hier nicht ohne weiteres eine Verseifung des Hauttalges annehmen, da Fette in der Regel erst bei höherer Temperatur der Verseifung zugänglich sind. Es scheint vielmehr eine Emulgierung derselben stattzufinden (vielleicht infolge Verseifung der freien Fettsäuren der Hautsekrete), wobei allerdings infolge der be-

¹⁾ DRP. 125305.

²⁾ Pharm. Ztg. **48**, 1001.

³⁾ Vgl. Metalle.

sonderen Oberflächenverhältnisse eine Verseifung des Talges selbst nicht ausgeschlossen ist.

Die freien Fettsäuren des Schweißes werden durch Alkali gebunden. Dadurch wirken sie desodorierend.

Die kosmetische Verwendung ist daher überall dort indiziert, wo es sich um Auflösung übermäßig gebildeter Hornsubstanz oder stark pigmentierter Haut handelt, also bei Schwielen, Hühneraugen, Warzen, bei Sommersprossen, Muttermalen usw., besonders aber infolge der gleichzeitig entfettenden und austrocknenden Wirkung bei Seborrhoe, Akne und Mitessern (Komedonen).

Als neutralisierendes Mittel gelangen sie bei saurem Mundspeichel (Mucin), welcher den Zahnschmelz angreift und daher Karies verursacht, in Mundwässern oder in Zahnpulvern zur Anwendung.

1. Anorganische Basen.

NaOH, aus Soda durch Kochen mit Ätzkalk (kaustische Soda) oder auch elektrolytisch gewonnen, findet in der Kosmetik eine ausgedehnte Verwendung.

Als Keratolytikum (Epidermis-lösendes Mittel) bei Warzen, Schwielen, Hühneraugen, Pigmentmälnern, Sommersprossen, als antiseborrhoisches Mittel (keratolytisch und gleichzeitig entfettend) bei Seborrhoe, Alopecie, Akne, Komedonen, als austrocknendes Mittel bei Hyperidrosis.

Natronlauge wird auch ab und zu als Depilatorium (Haarentfernungsmittel) benutzt. Die Hornsubstanz der Haare wird infolge der großen Angriffsoberfläche, die das dünne Haar dem lösenden Agens bietet, früher zerstört, als die Haut-epidermis.

Infolge der hydrolisierenden, abbauenden, spaltenden Wirkung ist NaOH imstande, Farbstoffe zu zerstören. Es wird daher auch als Haarbleichmittel verwendet, ist aber auch in sehr verdünnter Form schädlich, da es nicht nur den Farbstoff, sondern auch das Haar zerstört.

Die Anwendung wäßriger Lösungen ist infolge der starken Wirkung wohl nur bei Verwendung als Ätzmittel üblich, sonst aber ist die Anwendung in Form alkalischer Seifen angebracht.

KOH, wirkt wie NaOH, jedoch als stärkste Basis noch intensiver, wird hauptsächlich in weichen Seifen als alkalische Seifencreme, oder in alkoholischer Seifenlösung (Kaliseifengeist) gegeben. In wäßriger Lösung wird Ätzkali bei hypertrophischen Fingernägeln zur schichtenweisen Ablösung und vornehmlich zur Entfernung von Warzen benutzt.

NH₃, aus Ammonsalzen durch Ätzalkalien¹⁾ abgeschieden, löst sich in 1,14 Gewichtsteilen Wasser (Salmiakgeist). In wäßriger Lösung als keratolytisches, entfettendes, reizendes und bleichendes Mittel bei Sommersprossen, Seborrhoe, Alopecie gegeben, wird es häufiger in Seifen, auch gemischt mit Kampfer und sonstigen reizenden Mitteln (Opodeldok = alkoholische Kaliseife + Kampfer + NH₃ + Thimian- oder Rosmarinöl) angewendet.

Ca(OH)₂, aus CaCO₃ durch „Brennen“ und „Löschen“ des gebildeten CaO gewonnen, gelangt es in wäßriger Lösung als Kalkwasser (1 Teil Ca(OH)₂ löst sich in 763 Teilen H₂O von 0°) oder in wäßriger Suspension als Kalkmilch, auch mit indifferenten Substanzen gemischt als Paste zur Anwendung. Es wirkt wie die Alkalien jedoch milder und wird wie diese, besonders als Depilatorium aber auch als neutralisierendes Mittel als Mundwasser verwendet.

¹⁾ Auch Erdalkalien.

2. Organische Basen.

Pyridin, C_5H_5N , wird in der Kosmetik wegen seines unangenehmen penetranten Geruches wohl selten verwendet, zeigt auch sehr schmerzhaft Reizerscheinungen.

Alkaloidbasen (Chinolin, Chinin) zeigen keine Alkaliwirkung mehr, sondern werden in der Kosmetik dank ihrer antiseptischen und adstringierenden, bzw. tonischen Eigenschaften angewendet (Haarwuchsmittel).

3. Salze.

Wie Salze starker Säuren mit schwachen Basen infolge hydrolytischer Dissoziation Säurewirkung zeigen, besitzen Salze starker Basen mit schwachen Säuren eine ausgesprochene Alkaliwirkung.

Sulfide wirken wie Ätzalkalien, doch übertreffen sie diese an proteidlösender Wirkung. Die Ursache dieser Erscheinung mag darin gelegen sein, daß der Schwefel des Sulfides in irgendeiner Form seine keratolytischen Eigenschaften zur Auswirkung zu bringen vermag, womit die Alkaliwirkung unterstützt erscheint.

Sie werden deshalb vorzugsweise als Depilatorien verwendet.

$NaSH$ wird durch Einleiten von H_2S in Natronlauge hergestellt; löst im Reagenzglase Hornsubstanz (Haare) glatt auf. Es wird als Depilatorium, ferner zur Beseitigung von Schwielen und Warzen verwendet. Ist im Gebrauche als Lösung oder mit Verdickungsmitteln als Paste.

Eine eigenartige Verwendung erfahren die Schwefelnatriumseifen: Zufolge der Reaktion mit Metallen unter Bildung schwarzer Sulfide werden sie vornehmlich bei Bleiarbeitern als Metallindikatoren zur rechtzeitigen Erkennung von Bleiresorption angewendet.

KSH wirkt wie $NaSH$, jedoch noch stärker, für kosmetische Zwecke beinahe zu stark. Es wird daher selten gebraucht.

$Ca(SH)_2$ wird durch Einleiten von H_2S in Kalkbrei als gallertige grünliche Masse gewonnen. Es ist das gebräuchlichste Depilatorium. Wird auch durch Kochen von Schwefel mit Kalkmilch als Kalkschwefelleber (Ca -polysulfid), ein für Depilationen und Schwielenentfernung geeignetes Präparat, erhalten.

$Ba(SH)_2$ und $Sr(SH)_2$ werden ebenso verwendet.

Karbonate zeigen eine milde Alkaliwirkung. Sie werden daher überall dort, wo es nicht auf eine energische Wirkung ankommt, sondern wo eine allmähliche schälende, entfettende und austrocknende Wirkung gewünscht wird, gebraucht.

Na_2CO_3 , Soda, wird aus Na_2SO_4 (nach dem Leblanc-Verfahren) oder aus $NaCl$ (nach dem Solvay-Verfahren) hergestellt. Wirkt keratolytisch, entfettend, austrocknend und neutralisierend.

Wird angewendet bei Schwielen, Sommersprossen, Pigmentmälern, Seborrhoe, Alopecie, als Mundwasser und Zahnpulver (gemischt mit indifferenten Poliermitteln).

$NaHCO_3$ wird als Zwischenprodukt bei der Ammoniaksofabrikation (Solvay) gewonnen.

Wirkung und Anwendung wie bei Na_2CO_3 . Vielfach findet das natürlich vorkommende Bikarbonat (Mineralwässer oder deren Präparate, Solvolith) Verwendung.

Shampooing-Haarwasser ist im wesentlichen eine wäßrige Lösung von $NaHCO_3$ mit etwas Salmiak und Alkohol.

Sehr zahlreich sind die Präparate, in denen das Bikarbonat weniger als alkalische, vielmehr als Kohlensäure absaltende Verbindung zur Geltung kommt.

Der Zweck ist das Entbinden von CO_2 , welcher durch Zugabe milder Säuren, wie Weinsäure, Weinstein usw. erreicht wird, welche letztere in Pulverform in geeigneten Mengenverhältnissen mit Bikarbonat gemischt werden (Kohlensäurebäder).

K_2CO_3 , Pottasche, aus Holzasche, Schlempekohle, Wollschweiß oder KCl gewonnen, ist Bestandteil der meisten Kopfwaschpulver (löst die Kopfschuppen und entfettet den Haarboden).

Shampooingpulver ist hauptsächlich K_2CO_3 mit einem Zusatz von Borax und Seifenpulver.

Wird im übrigen wie Na_2CO_3 bei Hauthypertrophien, Pigmentationen und seborrhoischen Anomalien angewendet.

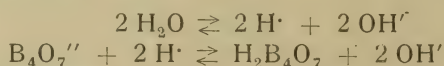
Seifen. Die Hydrolyse der Seifen führt zur Bildung freien Alkalis und sauren — fettsauren — Alkalis. Während letzterem das Schäumen der Seife und wahrscheinlich die reinigende Kraft derselben zuzuschreiben ist, bedingt ersteres die typische Alkaliwirkung der Seife, das Erweichen und Quellen der Epidermis.

Die große Bedeutung der Seifen in der Kosmetik ist in einigen Kapiteln dieses Buches gewürdigt.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Borax. Die hydrolytische Dissoziation bewirkt das Freiwerden von Alkali und undissoziierter Borsäure:



Das Borsäureion ist in der dem Na -Ion entsprechenden Konzentration nicht existenzfähig und entnimmt dem (ebenfalls schwach dissoziierten) H_2O das Wasserstoffion zwecks Bildung undissoziierter Borsäure.



Tatsächlich entspricht diesem Vorgang auch die therapeutische Wirkung.

Er verdankt seine, den verdünnten kohlensauren Alkalien ähnliche Wirkung dem freien und ionisierten Alkali und die antiseptische, mild tonisierende Wirkung der freien Borsäure. Diese dürfte in diesem Falle als Antiseptikum zweiter Ordnung wirksam sein.

Über Verwendung von Borax vgl. Mineralische Drogen.

Kapitel 15.

Der Sauerstoff in der Kosmetik.

Von Dr. Ewald Fonrobert-Wiesbaden.

Einleitung.

Der Sauerstoff spielt in der Chemie der Kosmetik eine ganz besondere Rolle. Durch seinen gasförmigen Zustand, den er bei allen in der Kosmetik gebräuchlichen Mitteln höchstens noch mit dem Kohlendioxyd teilt, unterscheidet er sich prinzipiell von allen übrigen, in der Kosmetik angewandten, ausschließlich den beiden anderen Aggregatzuständen zuzuzählenden Mitteln, die sich in der Konsistenz zwischen leichtflüssigen Medien und steinharten Körpern bewegen. Durch diese Ausnahmestellung, nicht weniger aber auch durch seine besonderen chemischen Eigenschaften, gebührt dem Sauerstoff in der kosmetischen Chemie mit Recht ein besonderes Kapitel.

Die Erkenntnis, daß von dem Vorhandensein des Sauerstoffs unser ganzes Dasein, die Existenz sowohl der kleinsten und niedrigsten Lebewesen wie auch der höchsten, wohlorganisierten Kreaturen abhängig ist, kam erst verhältnismäßig spät, obwohl der Sauerstoff quantitativ etwa ein Drittel der Erdschwere ausmacht. Priestley und Scheele waren die ersten, die, unabhängig voneinander, in den Jahren 1774 und 1775 den Sauerstoff entdeckten, aber es war den Untersuchungen Lavoisiers vorbehalten, seine Notwendigkeit bei allen Verbrennungen in der Natur und schließlich auch bei der Atmung aufzuklären. Es scheint fast selbstverständlich, daß von dem Beginn dieser Erkenntnis an der Sauerstoff in der Medizin und Kosmetik eine Rolle spielen mußte. Denn wenn ohne Sauerstoff ein Leben unmöglich war, sollte es dann nicht erreichbar sein, durch vermehrte Sauerstoffzufuhr das Leben zu erhöhen oder zu erhalten? Als unmittelbare logische Folge dieser Erkenntnis haben wir daher die ganze Reihe der wissenschaftlichen Untersuchungen von künstlichen Sauerstoffeinatmungen zu betrachten, die zwar nicht die erwarteten Hoffnungen bestätigen konnten, die aber doch auf den verschiedensten Gebieten, besonders bei Gasvergiftungen, die erfolgreichsten Resultate gezeitigt haben.

Wenn es nun auch überraschend klingt, daß fast ein ganzes Jahrhundert seit der Entdeckung des Sauerstoffs und der Erkenntnis seiner Notwendigkeit zum Leben verging, ohne daß die Anwendung des Sauerstoffs als medizinisches oder kosmetisches Mittel — außer zu Einatmungen — die geringsten bemerkenswerten Erweiterungen erfuhr, so wird der Chemiker nicht lange nach einer Erklärung suchen. Ist es doch die bereits erwähnte, grundlegende Eigenschaft des Sauerstoffs, der gasförmige Aggregatzustand, der sich seiner weiteren Verwendung in den Weg

setzte. Was half es, wenn man auch feststellte, daß es viele anaërobe Bakterien in den Winkeln und Falten des menschlichen Organismus gibt, die in einer Sauerstoffatmosphäre sofort sich selbst verzehren würden, wenn man auch die leichte Beseitigung übler Gerüche usw. durch oxydierende Körper erkannte? Der gasförmige Zustand des Sauerstoffs mußte erst bezwungen werden, ehe eine weitere Verwendung dieses so verführerischen Mittels gewährleistet werden konnte.

Wir kommen so ungezwungen zu dem zweiten Teil der Chemie des Sauerstoffs in der Kosmetik, in dem wir uns weiter unten mit dem Sauerstoff zu befassen haben werden, der, zunächst chemisch gebunden, dort erst als Gas, in statu nascendi, zutage tritt, wo er streng lokalisiert wirken soll. Diese Anwendung des Sauerstoffs war naturgemäß von der Entdeckung und Erfindung geeigneter Oxyde abhängig, sie umfaßt aber heute den weitaus größten Teil des ganzen Gebietes der Sauerstoffanwendung in der Kosmetik. Alle hier in Betracht kommenden Verbindungen, die imstande sind, leicht Sauerstoff abzugeben, können wir unter den Namen Superoxyde und Persalze zusammenfassen. Das Mittel $\alpha\alpha\tau' \xi\chi\omicron\chi\iota\nu$ ist das Wasserstoffsuperoxyd, das bei der Zersetzung nur Sauerstoff und Wasser liefert, also neben dem gewünschten Sauerstoff in statu nascendi nur das völlig neutrale und wohl stets unschädliche Wasser. Vom Wasserstoffsuperoxyd sind alle anderen in Betracht kommenden Körper abzuleiten. Die Zahl dieser, am Orte des Gebrauches Sauerstoff abspaltenden Mittel ist im Laufe der letzten Jahrzehnte eine sehr beträchtliche geworden.

Im Anschluß an diese Peroxydverbindungen werden wir noch das eigene Oxyd des Sauerstoffs, das Ozon, zu betrachten haben, das, wenn es auch, wie der Sauerstoff, ein Gas ist, doch durch seine besonderen chemischen Eigenschaften eine besondere Behandlung zu erfahren hat.

Unter Zugrundelegung dieser Dreiteilung der in der Chemie der Kosmetik gebräuchlichen Quellen des Sauerstoffs werden wir diese Quellen selbst — die Darstellung des reinen Sauerstoffs, die zu seiner Gewinnung in statu nascendi benutzten Verbindungen und die Herkunft des Ozons — betrachten, um uns sodann, nach einem kurzen Überblick über die chemische Einwirkung des Sauerstoffs auf die Bestandteile des menschlichen Organismus, mit der Art der Anwendung auf den verschiedenen Gebieten der Kosmetik zu befassen.

In der großen Schwierigkeit, einmal die Grenzen der Kosmetik gegen die Gebiete der eigentlichen Medizin genau festzulegen, andererseits aber auch gegen die Gebiete der Hygiene und Nahrungsmittelchemie, mögen kleine Seitensprünge in diese Grenzgebiete und kürzere, vielleicht nicht immer erschöpfende Behandlungen der an diese Grenzgebiete rührenden Materien ihre Erklärung und Entschuldigung finden.

I. Quellen des in der Kosmetik benutzten Sauerstoffs.

1. Reiner, gasförmiger Sauerstoff.

Es würde zu weit führen, wollte ich an dieser Stelle eine Geschichte der Darstellung des Sauerstoffs schreiben. Denn wenn schließlich zu den verschiedensten Zeiten der nach den mannigfaltigsten Methoden gewonnene Sauerstoff auch zu kosmetischen Zwecken angewandt wurde, so ist andererseits seine Verwendung auf dem Gebiete der Kosmetik zu wenig ins Gewicht fallend, als daß diese für sich zu nennenswerten, besonderen Darstellungsverfahren Anlaß gegeben hätte.

Heutzutage wird man wohl nur in den seltensten Fällen gasförmigen Sauerstoff erst am Orte des Gebrauchs herstellen, um ihn, gleich oder in Gasometern aufbewahrt, bei Gelegenheit zu verwenden. Durch den riesigen Bedarf, den die verschiedensten technischen und chemischen Industrien an Sauerstoff haben, sind die Methoden seiner Darstellung so gründlich und mit so großem Erfolg ausgearbeitet und vervollkommen worden, daß man jetzt an jedem größeren Ort reinen, komprimierten Sauerstoff in Stahlbomben jeder gewünschten Größe wohlfeil kaufen kann.

95% des im Handel befindlichen Sauerstoffs entstammen der Luft, die 21 Volumprocente oder 23 Gewichtsprocente Sauerstoff enthält. Die Gewinnung basiert fast ausschließlich auf dem Prinzip der Verflüssigung der Luft. Flüssige Luft enthält nämlich nicht mehr die Bestandteile der Atmosphäre in ihrem ursprünglichen Verhältnis, sondern besteht infolge der leichteren Verdampfbarkeit des Stickstoffs bereits aus 60—70% Sauerstoff. Durch weitere, fraktionierte Verdampfung wird die Sauerstoff-Konzentration bis weit über 90% heraufgedrückt.

Der Rest des technisch gewonnenen Sauerstoffs wird aus dem Wasser auf elektrolytischem Wege in Freiheit gesetzt. Da er auf Grund seiner Herkunft leicht mehr oder weniger Wasserstoff enthält, ist er nicht in jedem Falle gefahrlos zu benutzen. Für seine medizinische Anwendung würde diese Verunreinigung nichts zu bedeuten haben, vorausgesetzt, daß sie ein bestimmtes Maß nicht überschreitet.

Es ist bemerkenswert, daß es 1913 in Europa keine Fabrik gab, die Sauerstoff aus Chemikalien herstellte. Wenn auch der Sauerstoff in der Luft als solcher vorhanden ist, und wenn auch das Wasser mit seinem hohen Gehalt von 88,82% Sauerstoff naturgemäß eine äußerst günstige Quelle zur Gewinnung bietet, so ist doch die Menge des in den Oxyden und Sauerstoffsalzen der Erde vorkommenden Sauerstoffs derart gewaltig, daß man wohl die Frage aufwerfen könnte, weshalb man sich diese großen Sauerstoffquellen nicht zunutze macht. Es sind in der Tat viele Versuche dazu gemacht worden. Wenn trotzdem keine der zahlreichen Methoden, die ausgearbeitet wurden, die beiden oben erwähnten zu verdrängen, oder besser ihre Entwicklung aufzuhalten vermochte, so liegt das einmal an der Kompliziertheit der Vorgänge, nach denen man den Sauerstoff freizumachen vermochte, und an der Überwindung der großen chemischen Affinität, die der Sauerstoff zu den meisten Elementen und Atomgruppen besitzt, zur Hauptsache aber an dem hohen Preise der Ausgangsmaterialien, der notwendigen Chemikalien und der Apparaturen.

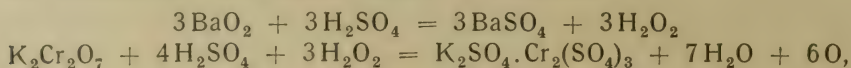
Wenn wir überhaupt einige chemische Darstellungsweisen in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen müssen, so werden es nur solche sein, die uns dort, wo wir Sauerstoff zu kosmetischen Zwecken brauchen wollen, und wo wir keinen Bombensauerstoff zur Verfügung haben, schnell und gefahrlos möglichst reinen Sauerstoff in jeder gewünschten Menge liefern.

Für die Anwendung des Sauerstoffs in der Kosmetik sind nur wenige Darstellungsweisen hier zu erwähnen. Ein Teil fällt mit den später zu besprechenden Methoden der Darstellung des Sauerstoffs in statu nascendi zusammen und wird dort ausführlicher behandelt werden.

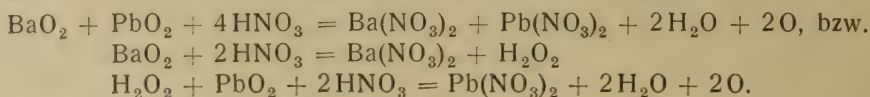
Von einer brauchbaren Methode wird man zunächst verlangen, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur, am besten im Kippschen Apparate, leicht regulierbar und völlig gefahrlos ausgeführt werden kann. Alle Methoden, die diesen Bedingungen nachkommen, beruhen auf der leichten Zersetzlichkeit des Wasserstoffsübersoxyds, das direkt oder in statu nascendi durch irgendwelche Katalysatoren

zersetzt wird. Das alte Verfahren von Robbins¹⁾ und Voracek²⁾ wird wohl kaum noch Verwendung finden, nach dem man Baryumsuperoxyd mit Kaliumbichromat mischte und mit verdünnter Schwefelsäure behandelte:

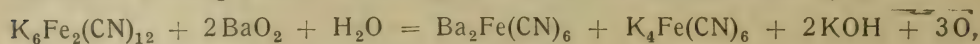
$3\text{BaO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{O}$,
oder zur Erkennung der Reaktionsfolge besser formuliert:



ebensowenig das ähnliche Verfahren von Böttger³⁾, der verdünnte Salpetersäure auf gleiche Gewichtsteile Baryumsuperoxyd und Bleisuperoxyd einwirken ließ:



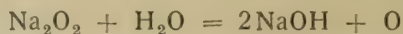
Auch die Umsetzung zwischen Ferricyankalium und Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung nach Kassner⁴⁾, oder auch mit Baryumsuperoxyd:



und die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxydlösungen mittels Kaliumpermanganatlösungen nach Lindner⁵⁾ und Göhring⁶⁾, die alle sehr gleichmäßig reinen, chlor- und kohlenstofffreien Sauerstoff liefern sollen, haben sich nicht eingebürgert.

Dagegen finden wir verschiedene Methoden, die mit Erfolg speziell für das Arbeiten im Kippschen Apparate zurechtgeschnitten sind. Neumann⁷⁾ formte ein Gemisch von Baryumsuperoxyd, Braunstein und Gips zu Würfeln und ließ verdünnte Salzsäure darauf einwirken. Diese Darstellung ist aber nicht ganz ungefährlich⁸⁾, außerdem erhielt man ein chlorhaltiges Gas, ebenso wie nach dem Verfahren von Volhard⁹⁾, der Chlorkalk zu Würfeln preßte und mit angesäuerter Wasserstoffsuperoxydlösung in Berührung brachte. Empfehlenswerter ist die Methode von Baumann¹⁰⁾. Hier wird der Kippsche Apparat mit Braunstein und einer angesäuerten Wasserstoffsuperoxydlösung beschickt. Die Sauerstoffentwicklung soll sehr gleichmäßig sein.

Der Anwendung der reaktionsfähigsten Superoxyde, des Natrium- und Kaliumsuperoxyds:



stellten sich zunächst dadurch erhebliche Schwierigkeiten entgegen, daß die Reaktionen zu stürmisch und stark exotherm verliefen. Immerhin gelang es aber¹¹⁾ z. B. durch Verwendung der in Würfel gepreßten Kalium-Natriumverbindung und eines Katalysators, wie eines Kupfer-, Kobalt- oder Nickelsalzes, oder auch mittels Verwendung des durch Schmelzen in Würfelform gebrachten Alkalisuperoxyds, wie es Foersterling und Philipp¹²⁾ vorschlugen, die Reaktion zweck-

¹⁾ P. 122, 256 (1864).

²⁾ Ar. (3) 20, 369 (1882).

³⁾ J. pr. 107, 48 (1869).

⁴⁾ Ch. Z. 13, 1302 und 1338 (1889); Pat. Bl. 12, 486 (1891).

⁵⁾ Ch. Z. 9, 976 (1885).

⁶⁾ Ch. Z. 12, 1659 (1888).

⁷⁾ B. 20, 1584 (1887).

⁸⁾ Vgl. Baumann, Z. Ang. 3, 79 (1890).

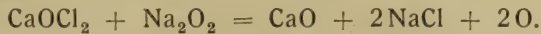
⁹⁾ A. 253, 246 (1889).

¹⁰⁾ s. o.

¹¹⁾ Vgl. Jaubert, C. r. 134, 778 (1902); Bl. (3) 27, 566 (1902); DRP. 143548 (24. 9. 1901); C. 1902 I, 1086; C. 1902 II, 404; C. 1903 II, 319.

¹²⁾ DRP. 193560 (15. 2. 1905); C. 1908 I, 907.

entsprechend zu mäßigen. Nach einem späteren Patent verwendet Jaubert¹⁾ ein Gemisch von Chlorkalk mit Alkali- oder Erdalkalisuperoxyden. Dieses Gemisch ist in der Kälte sehr beständig, zersetzt sich mit Wasser aber sofort unter regelmäßiger Sauerstoffentwicklung:



Die in Stücke gepreßten Mischungen oder auch Würfel aus reinen Superoxyden kommen unter den Namen Oxylith²⁾, Oxon³⁾, Oxodon u. ä. in den Handel. Um die Gefährlichkeit der Superoxyde weiter herabzusetzen und eine ruhige gleichmäßige Sauerstoffentwicklung zu erreichen, schlägt Wolter⁴⁾ vor, Natrium-superoxyd mit anderen schmelzenden Salzen, z. B. Kalisalpeter, unter Zusatz von Magnesiumoxyd zu verschmelzen und die größeren Schmelzstücke bis zum Gebrauch durch Eintauchen in Paraffin dauernd haltbar zu machen. Durch die homogene Verschmelzung lösen sich die Stücke in Wasser langsam und gleichmäßig auf; da Salpeter überdies bei seiner Auflösung in Wasser Wärme absorbiert, so wird dadurch ein Teil der bei der Zersetzung des Natriumsuperoxyds freiwerdenden Wärme gebunden. Da 1 kg Natriumsuperoxyd etwa 20 Gewichtsprocente Sauerstoff enthält, so kann man daraus fast 150 l Sauerstoff gewinnen, also ein ganz erhebliches Quantum.

Mit der fortschreitenden Erkenntnis des Wesens der Superoxyde und Persalze und ihrer Darstellung wurden in den letzten Jahren eine Reihe von neuen Verfahren zur gefahrlosen Sauerstoffentwicklung veröffentlicht, von denen uns aber nur zwei interessieren.

Sarason⁵⁾ verwendet zur Herstellung von Sauerstoff zu Desinfektions-, Bleich- und Heilzwecken Perborate, besonders Natriumperborat, auf die er mit oder ohne Zusatz von Borsäure in Gegenwart von Wasser Manganoborat einwirken läßt. Statt der Perborate kann man natürlich auch Wasserstoffsuperoxyd oder überhaupt reaktionsfähige Superoxyde⁶⁾ verwenden.

Nach einem Patent der Chemischen Werke vorm. Dr. H. Byk⁷⁾ erhält man eine sehr stürmische und dadurch vielleicht zu Inhalationszwecken verwendbare Entwicklung von Sauerstoff, wenn man Permanganate unter Ausschluß von Säuren in Gegenwart von Wasser auf Perborate, Perkarbonate oder Perphosphate in etwa äquivalenter Menge einwirken läßt. Der aus Superoxyden und Persalzen nach der einen oder anderen Methode gewonnene Sauerstoff ist stets rein und ohne weiteres für die Zwecke der Kosmetik zu gebrauchen. Man kann überhaupt sagen, daß das Problem der Darstellung reinen, gasförmigen Sauerstoffs zum Gebrauch in der Kosmetik hinreichend gelöst ist, sowohl was die Qualität und den Preis des im Handel befindlichen Bombensauerstoffs betrifft, als auch soweit es sich darum handelt, an Ort und Stelle Sauerstoff in jeder gewünschten Menge und notwendigen Reinheit zu erzeugen. Jedenfalls wird man, auch wenn man nur die wenigen angeführten, für medizinisch-kosmetische Zwecke besonders zugeschnittenen Methoden durchsieht, kaum in Verlegenheit um Mittel und Wege kommen.

¹⁾ DRP. 140574 (7. 6. 1901); C. 1903 I, 903.

²⁾ Vgl. Jaubert, s. o.

³⁾ Vgl. Parker, Pat. V. St. Am. 935542 (28. 9. 1909); Ch. Z. 33 R. 562 (1909).

⁴⁾ Ch. Z. 32, 1066 (1908); C. 1908 II, 1765.

⁵⁾ DRP. 185331 (19. 12. 1905); C. 1907 II, 1036.

⁶⁾ Sarason, DRP. 194037 (16. 10. 1906); C. 1908 I, 1119.

⁷⁾ DRP. 257535 (8. 6. 1911); C. 1913 I, 1249.

2. Sauerstoff in statu nascendi.

In den letzten der vorhin beschriebenen Methoden berühren wir bereits die für die Chemie in der Kosmetik wichtigere Darstellung des Sauerstoffs in statu nascendi; wir brauchen ja nur die angegebenen Reaktionen am Ort der Sauerstoffapplikation erst in Bewegung zu setzen! War es bei der Darstellung des gasförmigen Sauerstoffs bereits erwünscht, die Gewinnung bei gewöhnlicher Temperatur, gefahrlos und unter Verwendung ungiftiger und möglichst neutraler Stoffe durchzuführen, so ist es hier Bedingung, wenn wir die ganze Reaktion in enger Berührung mit Teilen des menschlichen Körpers vor sich gehen lassen, oder aber auch, wenn wir Kleidungsstücke, Wäsche und dergleichen der Einwirkung des nascenten Sauerstoffs aussetzen wollen.

Wie der Wasserstoff in statu nascendi besonders starke Reduktionswirkungen zeitigt, so kommen auch dem Sauerstoff im Entstehungszustande besondere Oxydationskräfte zu. Man spricht daher auch von einem „aktiven“ Sauerstoff im Gegensatz zum gewöhnlichen Sauerstoff. Früher wurde unter der Bezeichnung aktiver Sauerstoff Ozon verstanden, das ja allerdings Sauerstoff in höchster Aktivität darstellt. Später verstand man darunter jenen eigentümlichen, instabilen Zustand, in welchen Sauerstoff bei freiwillig und in der Kälte verlaufenden Oxydationen, Autoxydationen nach Traube, gerät, und in welchem er Oxydationen auslöst, die mit gewöhnlichem Sauerstoff unter den gleichen Bedingungen nicht durchgeführt werden können. Entsprechend der heute vorherrschenden Anschauung soll hier unter aktivem Sauerstoff entweder Sauerstoff in statu nascendi oder ganz allgemein auch chemisch gebundener Sauerstoff verstanden sein, wenn er Oxydationen veranlaßt, die durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht herbeigeführt werden.

a) Naszierender Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß man bei der Suche nach geeigneten sauerstoffabgebenden Mitteln zuallererst das Superoxyd des Wasserstoffs, das Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 , in den Kreis der Untersuchungen zog; liefert es doch bei der Zersetzung lediglich Wasser neben dem gewünschten Sauerstoff. Wenn es auch hier erst den Arbeiten der letzten Jahrzehnte vorbehalten blieb, das Wasserstoffsuperoxyd in größtem Umfange zur Anwendung zu bringen, so lag das an dem Unvermögen, Wasserstoffsuperoxyd von höherer Konzentration leicht und gefahrlos zu gewinnen.

Die Zahl der vorliegenden Arbeiten über die Gewinnung des Wasserstoffsuperoxyds, seine Reinigung und seine Konzentrierung ist Legion. Eine erschöpfende Behandlung an dieser Stelle ist daher nicht durchzuführen; sie ist überdies nicht notwendig. Zunächst lassen sich fast alle Gewinnungsweisen auf ein und dasselbe Schema zurückführen; und sodann haben erst die neuen Methoden zur Gewinnung reinen und hochkonzentrierten Wasserstoffsuperoxyds zu der ausgiebigen Verwendung desselben in der Kosmetik geführt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde 1818 von Thénard¹⁾ entdeckt. Seine Darstellungsmethode, die Einwirkung von Säuren auf Baryumsuperoxyd:



(X ein einwertiger Säurerest), diente und dient auch heute noch — mutatis mutandis — hauptsächlich zu seiner Gewinnung. In unzähligen Variationen, sowohl

¹⁾ A. ch. 8, 306 (1818).

durch Verwendung der verschiedensten Superoxyde als Ausgangsmaterial, wie auch der mannigfaltigsten Säuren zur Zersetzung, hat man, nur zum Teil mit Erfolg, versucht, die Reaktion so zu leiten, daß man zu einer reinen Lösung gelangte. Immerhin ist das Problem als gelöst zu betrachten. Die Darstellung reiner, 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung aus Baryumsuperoxyd wird technisch in größtem Maßstabe betrieben.

Die größere Schwierigkeit der allgemeinen Einführung des Wasserstoffsuperoxyds in die Praxis lag weniger in der Herstellung einigermaßen reiner Lösungen, als vor allem in der Herstellung konzentrierter und haltbarer Lösungen. Das Produkt der technischen Darstellung enthielt nur 3 Gewichtsprocente Wasserstoffsuperoxyd, entsprechend einer Abgabe von 10 Volumprozenten Sauerstoff. Es gelang zwar nach den verschiedensten Methoden, diese Konzentration zu erhöhen. Man fror das Wasser aus, man dampfte unter bestimmten Bedingungen unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum ein, man fraktionierte konzentrierte Lösungen oder extrahierte sie mit Äther usw., man erhielt auf die eine oder andere Weise schließlich sogar völlig reines, wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd in Form einer farblosen, sirupösen Flüssigkeit. Alle diese Methoden waren aber einmal sehr umständlich und in größerem Maßstabe nur schwer durchzuführen; sodann war die Darstellung des reinen Wasserstoffsuperoxyds nicht ungefährlich, da konzentrierte Lösungen eine große Neigung zur spontanen Zersetzung zeigten und wiederholt Anlaß zu heftigen Explosionen gegeben haben.

Erst seit man als Ausgangsmaterial das verdünnte Wasserstoffsuperoxyd umging und erkannte, daß man die bei der direkten Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumsuperoxyd erhaltene Lösung gefahrlos destillieren kann, gelang es der Firma Merck¹⁾, reines, 30 gewichtsprozentiges Wasserstoffsuperoxyd technisch in jeder Menge darzustellen. Es gelangt unter dem Namen Perhydrol in den Handel. Die Methode wurde weiterhin auch von anderen Seiten soweit ausgearbeitet und verbessert, daß 30%iges Wasserstoffsuperoxyd heute einen Großhandelsartikel bildet.

Erwähnt sei hier noch, daß man in neuester Zeit Wasserstoffsuperoxyd auch durch Elektrolyse oder durch geeignete Verbrennung von Wasserstoff darstellt.

War es nunmehr gelungen, auf sicherem Wege reine und konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösungen zu gewinnen, so war noch eine weitere Schwierigkeit zu überwinden, die darin bestand, daß das Wasserstoffsuperoxyd ganz allgemein, besonders aber die daraus hergestellten oder in den Handel gebrachten, verdünnten 3—10%igen Lösungen nur eine geringe Haltbarkeit zeigten. Da es speziell für die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der Kosmetik von großer Bedeutung ist, einwandfreie Lösungen in bestimmter und haltbarer Konzentration zur Verfügung zu haben, so sei auf dieses Kapitel des Wasserstoffsuperoxyds ausführlich eingegangen.

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff verläuft anscheinend ohne äußere Ursache stetig, selbst bei niedriger Temperatur und im Dunkeln. Höhere Wärmegrade und scheinbar auch Licht beschleunigen die Zersetzung, besonders in Gegenwart anderer Stoffe. Gegen Fremdkörper ist Wasserstoffsuperoxyd überhaupt sehr empfindlich. Abgesehen von den Körpern, die durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden, ist die Zahl der Verbindungen, die Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzen, außerordentlich groß; ich nenne nur als die wichtigsten: Fein verteilte Metalle und Metalloxyde, Metallhydroxyde, Peroxyde, Alkalien, viele Salze, viele feinverteilte organische Körper, vor allen

¹⁾ DRP. 152173 (7. 6. 1903); C. 1904 II, 67.

Dingen Fermente, fermentartige Pflanzenstoffe und Blut¹⁾. Alle finden in der Tat auch mehr oder weniger Anwendung zur Darstellung naszierenden Sauerstoffs aus Wasserstoffsuperoxyd. Sie werden an den betreffenden Stellen eingehender gewürdigt werden. Hier interessieren uns vorläufig nur solche Stoffe, die negativ katalytisch wirken, d. h., die Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd haltbar machen. Zu diesem Zwecke sind eine ganze Anzahl vorgeschlagen worden und in Verwendung.

Das älteste Mittel und das bei dem 3%igen Wasserstoffsuperoxyd des Handels fast ausschließlich angewendete besteht in dem Zusatz geringer Mengen Säuren, anorganischer sowohl wie organischer. Die verschiedensten Forscher wie Aug. Fischer²⁾, Liebknecht³⁾, Porlezza und Norci⁴⁾, Walton jr. und Judd⁵⁾, Lemoine⁶⁾ u. a. m. konnten immer wieder bestätigen, daß die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Säuren jeder Art eine beträchtliche Verlangsamung erleidet. Die Erklärung von Lempine⁷⁾, daß diese negative Katalysatorwirkung in der Affinität der Säuren für das Wasser zu suchen sei, scheint mir nicht recht plausibel, wenn man die kleinen Mengen der zugesetzten Säuren berücksichtigt. Es muß hierbei allerdings bemerkt werden, daß der Zusatz der Säuren z. T. auch ein prophylaktischer ist. Alle unsere im Handel verwendeten Gläser und Flaschen enthalten stets etwas Alkali⁸⁾, das bei dauernder Benutzung des Glases mit wäßrigen Flüssigkeiten langsam herausgewaschen wird. Da nun Wasserstoffsuperoxyd selbst gegen diese geringen, aus dem Glase herauslösbaren Mengen Alkalien sehr empfindlich ist⁹⁾, so dienen die zugesetzten Säuremengen sicherlich zunächst auch zu einer Absättigung dieser Alkalien. Hierauf ist es vielleicht auch zurückzuführen, daß manche Forscher in den im Handel befindlichen, angeblich säurehaltigen Präparaten keine Säure mehr nachzuweisen vermochten.

Der Zusatz der Säuren setzt aber die Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der Kosmetik stark herab. Es sind deshalb eine ganze Anzahl Stoffe, anorganische und organische Verbindungen, als Ersatz vorgeschlagen und untersucht worden¹⁰⁾. Von den neueren Mitteln, die neben einer wirklichen Brauchbarkeit auch zum Teil wenigstens den Vorzug kosmetischer Unschädlichkeit, sogar in manchen Fällen kosmetischer Nützlichkeit besitzen, mögen hier folgende genannt sein.

So setzt Arndts¹¹⁾ dem 3%igen Wasserstoffsuperoxyd geringe Mengen Tannin oder Rhatanhiagerbsäure zu und erzielt dadurch, daß nach 6 Monaten noch keine Zersetzung zu konstatieren war. Da Gerbstoffe in manchen Fällen die kosmetische Anwendung nur unterstützen können, so scheint der Zusatz nicht bedenklich. Immerhin möchte ich schon an dieser Stelle betonen, daß es unbedingt notwendig

¹⁾ Über die Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Katalysatoren und ihre Wirksamkeit vgl. z. B. Walton und Jones, *Am. Soc.* **38**, 1956 (1916); *C.* **1917** I, 302; Loevenhart und Kaste, *Am.* **29**, 397 (1903); *C.* **1903** I, 1289; Grüter und Pohl, *Bkl.* **48**, 304 (1911); *Ch. Z.* **35** R. 273 (1911).

²⁾ *P. C. H.* **48**, 57 und 79 (1907); *C.* **1907** I, 1067.

³⁾ Liebknecht und Roeßler & HaBlacher Chemical Co., *Pat. V. St. Am.* 1002 854 (12. 9. 1911); *Ch. Z.* **35** R. 620 (1911).

⁴⁾ *R. A. L.* (5) **22** I, 238 (1913); *C.* **1913** I, 1490.

⁵⁾ *Ph. Ch.* **83**, 315 (1913); *C.* **1913** II, 413.

⁶⁾ *Bl.* (4) **19**, 401 (1916); *C.* **1917** I, 732.

⁷⁾ *C. r.* **161**, 47 (1915); *C.* **1915** II, 874.

⁸⁾ Vgl. z. B. die eingehenden Untersuchungen von Anneler, *P. Ztg.* **58**, 309 (1913); *C.* **1913** I, 2172.

⁹⁾ Vgl. z. B. Schenck, Vorländer und Dux, *Z. Ang.* **27** I, 291 (1914); *C.* **1914** II, 116.

¹⁰⁾ Vgl. z. B. Technische Rundschau **1911**, 81; Allain, *J. P. Ch.* (6) **24**, 162 (1906); *C.* **1906** II, 1080.

¹¹⁾ *DRP.* 196370 (19. 4. 1907); *C.* **1908** I, 1342.

wäre, wenn bei solchen haltbar gemachten Präparaten — ich spreche jetzt auch von den weiter unten zu nennenden — der verwendete Zusatz so öffentlich sichtbar bezeichnet würde, daß man auf Grund dieser Erkenntnis in der Lage wäre, von Fall zu Fall die Brauchbarkeit des einen oder anderen Präparates zu besonderen Zwecken in Rücksicht zu ziehen. Geschieht dies nicht, so wird man doch stets wieder zu den chemisch reinen Produkten zurückkehren und die leichtere Zersetzlichkeit derselben mit in Kauf nehmen. Noch bedenklicher scheint es, wenn solche Präparate¹⁾ zu hohem Preise in den Handel gebracht werden, wie das Auxilium medici genannte Mittel, das lediglich ein mit Phosphorsäure versetztes, 3%iges Wasserstoffsuperoxyd darstellen soll.

Unter den als Ersatz der Mineralsäuren empfohlenen organischen Säuren möchte ich die von Liebknecht²⁾ unter anderen vorgeschlagene Sulfanilsäure besonders erwähnen. Der Zusatz dieser Säure, die an und für sich unschädlich sein mag, ist bei der verhältnismäßig leichten Oxydierbarkeit m. E. nicht ganz unbedenklich. Man sollte speziell beim Zusammenbringen von Wasserstoffsuperoxyd mit organischen Körpern streng darauf bedacht sein, nur solche Verbindungen zu wählen, die die Möglichkeit einer langsamen Oxydation ausschließen, die vor allem auch gegen den bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, die doch bei dem Gebrauch des Mittels stets eintreten soll, entstehenden aktiven Sauerstoff absolut unempfindlich sind. Selbst wenn gegen die entstehenden Oxydationsprodukte vom kosmetischen Standpunkt nichts einzuwenden wäre, ist doch der Verlust an aktivem Sauerstoff stets in Betracht zu ziehen.

Einen Ersatz für die als negative Katalysatoren wirkenden Säuren fand man ganz allgemein in organischen Aminen mit irgendeinem Säurerest. In dem Patent von Heinrich³⁾ werden Acylamine, Acylimine oder Acylderivate der aromatischen Basen empfohlen. Von den vielen hierher gehörenden Körpern hat das Azetanilid eine größere Bedeutung erlangt. Seine Wirkung ist nach den verschiedensten Forschern⁴⁾ in der Tat eine äußerst bestechende. Zusätze von 1:2000 bewirken noch eine monatelange Konstanz der Konzentration beliebiger Wasserstoffsuperoxydlösungen. Es sind jedoch auch bei diesem Zusatz starke Bedenken medizinisch-kosmetischer Natur vorhanden. Azetanilid erleidet durch Wasser und Wasserstoffsuperoxyd eine allmähliche Veränderung zu Nitrobenzol:



Tatsächlich ist bei den mit Azetanilid versetzten Wasserstoffsuperoxydlösungen nach einiger Zeit der charakteristische Geruch des Nitrobenzols wiederholt beobachtet worden. Mit Recht ist daher die Verwendung von Azetanilid als Zusatz zu Wasserstoffsuperoxyd in Amerika ohne besondere Deklaration verboten⁵⁾. Es läßt sich leicht nach dem Ausschütteln mit Chloroform mittels der bekannten Methoden identifizieren⁶⁾.

Empfehlenswerter sind die von der Firma Merck gefundenen Zusätze, die zunächst⁷⁾ Harnsäure (1 g auf 30 l Wasserstoffsuperoxyd) vorschlug, diese aber, da sie durch ihre große Schwerlöslichkeit Schwierigkeiten in der Anwendung be-

¹⁾ Vgl. Erwin Richter, Ap. Ztg. **25**, 97 (1910); C. **1910** I, 1165.

²⁾ Pat. V. St. Am. 1025948 (7. 5. 1912); Ch. Z. **36** R. 389 (1912).

³⁾ DRP. 174190 (12. 7. 1904); C. **1906** I, 1096.

⁴⁾ Vgl. z. B. Clover, Am. Ph. **85**, 538 (1913); C. **1914** I, 286; Walton jr. und Judd, Ph. Ch. **83**, 315 (1913); C. **1913** II, 413; White, Pharm. J. (4) **39**, 536 (1914); Ch. Z. **39** R. **36** (1915).

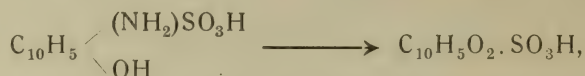
⁵⁾ Vgl. La Wall, Am. Ph. **78**, 582 (1906); C. **1907** I, 748.

⁶⁾ Vgl. auch Waller, Ch. Z. **33**, 320 (1909).

⁷⁾ DRP. 203019 (7. 11. 1907); C. **1908** II, 1653.

reitete, durch Barbitursäure¹⁾ ersetzt. Gegen beide Zusätze sind vom kosmetischen Standpunkte aus kaum Bedenken zu erheben.

Das Verfahren von Schlaugk²⁾, der als neuen negativen Katalysator p-Azetamidophenol anwendet, bringt zwar zu dem bekannten Prinzip der Wirkung der Azylderivate das neue, günstige Moment, daß sein Zusatz selbst stark desinfizierende Eigenschaften besitzt. Immerhin scheint doch auch hier die Gefahr der Oxydation und Bildung ungünstiger Produkte bei langer Einwirkung möglich. Er selbst führt an, daß es besser sei als Eikonogen, das Natriumsalz der Amidonaphtolsulfosäure, welches sich färbt. Diese Färbung kann nur durch Oxydation erklärt werden, bei der aus Eikonogen das Natriumsalz der β -Naphtochinonsulfosäure entsteht:



das goldgelb gefärbt ist. Die bessere Verwendbarkeit des p-Azetamidophenols erklärt sich von vorne herein durch die Parastellung der Substituenten, die eine leichte Oxydation zu einem chinonartigen Körper ausschließt.

Eigenartig scheint der Zusatz von Alkohol in einer Menge von 10% zu 30%-igem Wasserstoffsuperoxyd, der nach einem Patent des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion³⁾ nicht nur die Lösungen haltbar machen, sondern auch gefahrloser werden lassen soll. Vielleicht entstehen durch minimale Oxydation kleine Mengen Essigsäure, die in bekannter Weise konservierend wirken. Eine vorteilhafte Wirkung des Alkohols hat man auch in der Praxis immer wieder bestätigen können und aus diesem Grunde bei der Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds in Mundwässern usw. stets einen Zusatz von Alkohol empfohlen. In ähnlicher Weise kann vom chemischen Standpunkt der negativ katalytische Einfluß der einer schwedischen Fabrik⁴⁾ patentierten Zusätze von Phenolestern, wie Guajacol, oder deren Derivaten nur durch eine infolge Oxydation entstandene, kleine Menge irgendeiner Säure erklärt werden.

Überraschend ist das Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Rößler⁵⁾, die eine starke Erhöhung der Beständigkeit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösungen durch Zusatz von z. B. 0,2% Seife konstatiert. Im allgemeinen besitzen Seifen eine schwach alkalische Reaktion, und es ist schwer zu erklären, daß nach Zusatz von Seife zu Wasserstoffsuperoxyd dieses nach anfangs neutraler Reaktion später deutlich schwach sauer reagieren soll.

Zusammenfassend möchte ich meiner Meinung dahingehend Ausdruck geben, daß das Problem der Haltbarkeit von Wasserstoffsuperoxyd praktisch innerhalb der möglichen Grenzen als gelöst zu betrachten ist. Wird Wert darauf gelegt, daß das zunächst dargestellte Präparat absolut rein ist, daß es ferner in paraffinierten Flaschen⁶⁾ in den Handel gebracht wird und so möglichst dem Einfluß des alkalisierenden Glases entzogen ist, und daß schließlich bei Verwendung verdünnterer Lösungen, wenn diese nicht bald gebraucht werden, einer der oben angeführten, unbedenklichen Zusätze benutzt wird, so ist sicherlich eine praktisch

¹⁾ DRP. 216263 (27. 4. 1909); C. 1909 II 2054.

²⁾ DRP. 242324 (23. 1. 1909); C. 1912 I, 296.

³⁾ DRP. 238339 (13. 9. 1910); C. 1911 II, 1077.

⁴⁾ Aktiebolaget Astra Apotekarnas Kemiska Fabriker, DRP. 299247 (6. 8. 1915); C. 1917 II, 344.

⁵⁾ DRP. 263650 (15. 2. 1912); C. 1913 II, 1090.

⁶⁾ Das Mercksche Perhydrol kommt nur so in den Handel. Vgl. auch z. B. Lorenzen, P. C. H. 47, 478 (1906); C. 1906 II, 402; Aug. Fischer, P. C. H. 48, 57 und 79 (1907); C. 1907 I, 1067.

völlig genügende Konstanz der Konzentration gewährleistet. Das an und für sich sehr einfache und chemisch-physikalisch leicht durch das Gesetz der Gegenwirkung gegen die Wirkung erklärlche Verfahren von Faragó und Gonda¹⁾, die zur Verhinderung der Zersetzung die Wasserstoffsuperoxydlösungen in abgeschlossenen Behältern unter Sauerstoff von hohem Druck aufbewahren, kommt wohl nur für die Technik und den Großhandel in Frage.

Die Versuche zur Stabilisierung des Wasserstoffsuperoxyds führten aber nicht nur zur Lösung der Frage der Konservierung wäßriger Lösungen, sondern auch zur Darstellung fester, haltbarer Wasserstoffsuperoxyd-haltiger oder abgebender Körper. Es ist ja ohne weiteres einleuchtend, daß der Verwendung von Flüssigkeiten in der Kosmetik gewisse Schranken gesetzt sind. Wie man die Unbequemlichkeiten der Verwendung gasförmigen Sauerstoffs durch die Darstellung sauerstoffabgebender Flüssigkeiten erfolgreich beseitigte, so wurde die immer noch, besonders bei rein örtlichen Anwendungen störende Form flüssiger Mittel durch die Darstellung gleichwertiger fester Verbindungen überwunden. Man ging eben noch einen Schritt weiter und stellte den Sauerstoff in statu nascendi aus ebenfalls naszierendem Wasserstoffsuperoxyd her.

Die Versuche, Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz anorganischer und organischer Füll- oder Gelatinierungsmittel in eine feste oder wenigstens teigartig krümelige Masse zu überführen, mögen hier nur Erwähnung finden. Bei der großen Empfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds gegen Fremdkörper überhaupt ist von vornherein eine auch nur einigermaßen konstante Konzentration der so dargestellten Präparate nicht anzunehmen. Außerdem können größere Mengen kleisterartiger Substanzen oder auch sogar rein anorganischer Füllmittel in vielen Fällen unliebsame Nebenerscheinungen bei der kosmetischen Anwendung hervorrufen. Aus diesen Gründen haben sich die nach Queisser, Helfenberg oder Böhm und Leyden in den Handel gebrachten Präparate von solidifiziertem Wasserstoffsuperoxyd nicht einzuführen vermocht. Queisser²⁾ benutzte statt der bisher ohne jeden Erfolg probierten Mittel, wie Gelatine, Zucker oder Eiweiß, Wasserstoffsuperoxydlösungen durch Kochen mit Stärke oder Verrühren mit dickem Stärkekleister oder auch Kleistern von Traganth, Agar-Agar oder Gummi arabicum zu versteifen. Ein Zusatz von Gips soll den Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd noch bedeutend erhöhen lassen. Ein solches Gemisch aus Wasserstoffsuperoxyd, Gips und Stärke kam unter dem Namen Hydrozon³⁾ in den Handel. Das Oxygar genannte Präparat der Chemischen Fabrik Helfenberg⁴⁾ bestand lediglich aus Wasserstoffsuperoxydlösung, die mittels Agar-Agar gelatinisiert worden war. Über die Haltbarkeit dieses Produktes wurden von den verschiedensten Seiten⁵⁾ berechnete Zweifel erhoben. Nach Böhm und Leyden⁶⁾ schließlich wurde die mit Gelatine in feste Form gebrachte Wasserstoffsuperoxydlösung mit einer reinen Gelatinehaut überzogen oder mit Alaun gehärtet und so wenigstens für einige Zeit haltbar gemacht. Ein solches Produkt bezeichneten sie als Perglütyl.

Bedeutungsvoll sind dagegen die chemischen Methoden zur Überführung von Wasserstoffsuperoxyd in feste Form geworden. Sie alle fußen auf der

¹⁾ DRP. 275440 (29. 10. 1913); C. 1914 II, 275.

²⁾ DRP. 196700 (28. 7. 1906); 196701 (21. 8. 1907); C. 1908 I, 1438.

³⁾ Vgl. Lorenzen, Ph. Post 42, 633 (1909); C. 1909 II, 1687.

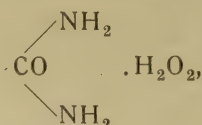
⁴⁾ DRP. 169864 (13. 12. 1904); C. 1906 I, 1860.

⁵⁾ Vgl. z. B. P. Ztg. 54, 210 (1909); C. 1909 I, 1902; Frerichs, Ap. Ztg. 24, 546 (1909); C. 1909 II, 1152; P. Ztg. 54, 838 (1909); C. 1909 II, 2192; Berger und Tsuchiya, Z. Pat. Ther. 7, 437 (1909); C. 1910 I, 460; Schmidt, Med. Klin. 1909, Nr. 13.

⁶⁾ DRP. 185597 (8. 6. 1906); C. 1907 II, 755.

grundlegenden Entdeckung Tanatars¹⁾, der feststellte, daß Wasserstoffsuperoxyd mit vielen organischen und anorganischen Körpern komplexe Verbindungen eingeht, in denen das Wasserstoffsuperoxyd als Kristallwasserstoffsuperoxyd ganz analog dem Kristallwasser der mannigfaltigsten, bekannten, wasserhaltigen, kristallinen Ausscheidungen vieler Körper enthalten ist. Die meisten dieser Wasserstoffsuperoxydverbindungen, wie z. B. vor allem solche mit anorganischen Salzen, sind sehr unbeständig. Ich nenne z. B. die Körper $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Sie sind überaus leicht zersetzlich und haben daher für uns hier keinerlei Interesse. Nach Willstätter²⁾ soll es aber unter der großen Zahl der kristallwasserstoffsuperoxydhaltigen, anorganischen Salze doch einige, z. B. mit Alaun, Aluminiumsulfat, Borax und Natriumazetat, geben, die vielleicht geeignet wären, Persulfate und andere Persalze zu verdrängen. Wenn diese Verbindungen in die Chemie der Kosmetik trotzdem keinen Eingang fanden, so lag das daran, daß man bedeutend brauchbarere Stoffe in den organischen kristallwasserstoffsuperoxydhaltigen Verbindungen entdeckte.

Tanatar³⁾ erhielt aus Carbamid mit Wasserstoffsuperoxyd eine feste, kristallisierte Verbindung der Zusammensetzung:



in der das Wasserstoffsuperoxyd fest, aber doch nur als Kristallwasserstoffsuperoxyd gebunden ist, da es sich mit Äther ausschütteln und in der wäßrigen Lösung quantitativ bestimmen läßt. Beim Erwärmen der Verbindung destilliert reines Wasserstoffsuperoxyd ab. Dieses Carbamidwasserstoffsuperoxyd erinnert in seinem Verhalten an das Salizylidchloroform von Anschütz⁴⁾, in dem in ähnlicher Weise ein Mittel gefunden wurde, das flüssige Chloroform zu solidifizieren und über einen leicht chemisch zu reinigenden Körper rein zu gewinnen.

Die Entdeckung Tanatars blieb nicht auf Carbamid beschränkt. Er selbst⁵⁾ beschreibt eine ganze Anzahl solcher kristallwasserstoffsuperoxydhaltiger Verbindungen z. B. mit Azetamid, Urethan, Succinamid, Asparagin und Mannit. Während die Harnstoffverbindung eine verhältnismäßig große Beständigkeit zeigte — sie enthielt nach 21 Tagen noch 31,5%, nach 6 Monaten noch 15% Wasserstoffsuperoxyd — waren die anderen Verbindungen bedeutend leichter zersetzlich. Es wiederholen sich hier nun dieselben Versuche zur Erhöhung der Beständigkeit der Carbamidwasserstoffsuperoxydverbindung, wie wir sie beim reinen Wasserstoffsuperoxyd gesehen haben. Die gleichen Wege wurden eingeschlagen und führten auch hier zu einem befriedigenden Resultat.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁶⁾ versuchten zunächst durch Arbeiten bei niedriger Temperatur eine höhere Beständigkeit zu erzielen. Der Erfolg scheint jedoch nicht so wesentlich gewesen zu sein, wenn es auch hier, wie beim reinen Wasserstoffsuperoxyd, nicht von der Hand zu weisen ist, daß große Reinheit des Präparates die durch Vermeidung höherer Temperaturen und

¹⁾ Ph. Ch. 26, 132 (1898); C. 1898 II, 171; B. 32, 1544 (1899); C. 1899 II, 87; Z. a. Ch. 28, 255 (1901); C. 1901 II, 1143.

²⁾ B. 36, 1828 (1903); C. 1903 II, 179.

³⁾ J. Russ. Phys. Chem. Ges. 40, 376 (1908); C. 1908 II, 583.

⁴⁾ B. 25, 3507 (1892).

⁵⁾ s. o. Vgl. auch Stoltzenberg, B. 49, 1545 (1916); C. 1916 II, 452.

⁶⁾ DRP. 293 125 (28. 12. 1910); C. 1916 II, 289.

Anwendung der Vakuumdestillation in erhöhtem Maße erhalten bleibt, auch hohe Beständigkeit begünstigt.

Mit Rücksicht auf den bekannten, negativ katalytischen Einfluß der Säuren auf die Haltbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds machte man sich diese Erkenntnis auch bei den festen Verbindungen nutzbar. Die Chemischen Werke vorm. Dr. H. Byk¹⁾ setzen ganz allgemein anorganisch-alkalibindende Stoffe schwach-sauren Charakters, wie z. B. Mononatriumphosphat, Natriummetaphosphat oder Borsäure, den Harnstoffwassersuperoxydlösungen vor dem Eindampfen zu. Ein englisches Patent von Stanek²⁾ umfaßt ebenso die Darstellung haltbarer Verbindungen von Wasserstoffsuperoxyd mit organischen Amin-körpern, wie Succinamid, Asparagin, Betain usw., durch Zusatz geringer Mengen saurer Körper. Die Chemische Fabrik Gedeon Richter, die zunächst³⁾ durch einfachen Zusatz von organischen Säuren oder sauren Salzen, z. B. 1‰ Zitronensäure oder 2‰ Gerbsäure, bereits eine so bedeutende Haltbarkeit erzielt, daß die im Glas aufbewahrten Präparate nach 6 Monaten nur einen Verlust von 0,5‰ Wasserstoffsuperoxyd aufzuweisen haben, sucht ihr Verfahren noch dadurch zu verbessern⁴⁾, daß sie die Säuren oder sauren Salze, auch solche anorganischer Natur, erst der fertigen, von den Mutterlaugen sorgsam getrennten, reinen Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd und Harnstoff zusetzen. Solche Präparate, die mit Zitronensäure dargestellt sind, kommen unter dem Namen Hyperol⁵⁾ in den Handel.

Eigenartig ist das Patent der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁶⁾, die die Haltbarkeit ihres oben bereits beschriebenen, reinen Präparates auch bei höheren Temperaturen zwecks Anwendung in den Tropen dadurch bewirken wollen, daß sie dem Produkt geringe Mengen von Stärke, Dextrin, Amylose, Glykogen oder dgl. zusetzen. Ob hier lediglich die Einhüllung der Präparate oder andere physikalische oder chemische Einflüsse eine Rolle spielen, wäre noch aufzuklären.

Selbstverständlich hat man auch hier mit der fortschreitenden Erkenntnis der negativen Katalysatoren die Säuren und sauren Salze bald durch gleichwirkende organische Verbindungen ersetzt. So benutzt Merck⁷⁾ z. B. die neutralreagierenden, geruchlosen Azetylcster von Aminooxykarbonsäuren, wie z. B. Benzoyl-ecgonin oder α -Benzoyl- β -piperidinopropionsäure, die in geringen, gänzlich indifferenten Mengen zugesetzt, doch noch die Fähigkeit besitzen, das aus dem Glase etwa herausgelöste Alkali durch Abspaltung der Azygruppe zu neutralisieren. Diese Produkte werden unter dem Namen Perhydrit⁸⁾ gehandelt. Ursprünglich waren diese Körper in haltbarer Form nur aus dem reinen hochprozentigen Wasserstoffsuperoxyd darstellbar, doch lassen sich⁹⁾ ganz allgemein auch aus 3%igem, technischen Wasserstoffsuperoxyd haltbare Verbindungen mit neutralen anorganischen oder organischen Stoffen herstellen, wenn man das Gemisch nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln eindunstet. Es läßt sich demnach die kostspielige Darstellung des konzentrierten Wasserstoffsuperoxyds vermeiden.

Zusammenfassend können wir auch diesen Abschnitt mit der Erkenntnis

¹⁾ DRP. 291490 (1. 4. 1911); C. 1916 I, 913.

²⁾ Engl. Pat. 26960 (1. 12. 1911); Ch. Z. 36 R. 389 (1912).

³⁾ DRP. 259826 (21. 5. 1911); C. 1913 I, 1845.

⁴⁾ DRP. 281083 (21. 5. 1911); C. 1915 I, 178.

⁵⁾ Vgl. P. Ztg. 56, 654 (1911); C. 1911 II, 1545.

⁶⁾ DRP. 294725 (9. 12. 1911); C. 1916 II, 861.

⁷⁾ DRP. 275499 (1. 6. 1912); C. 1914 II, 275.

⁸⁾ Vgl. z. B. Ap. Ztg. 28, 74 (1913); C. 1913 I, 836.

⁹⁾ Merck, DRP. 303680 (23. 9. 1911); C. 1918 I, 497.

verlassen, daß es der rastlos tätigen Arbeit der chemischen Industrie gelungen ist, für Medizin und Kosmetik ein festes Wasserstoffsuperoxydpräparat zu schaffen, das, lediglich kombiniert mit einem ganz indifferenten Material wie Harnstoff, und haltbar gemacht durch minimale Mengen ebenfalls indifferenter Verbindungen, ein ausgezeichnetes Mittel darstellt, überall lokal Wasserstoffsuperoxyd und damit gleichzeitig naszierenden Sauerstoff zur Anwendung zu bringen.

Ehe wir zu der nächsten Klasse von wasserstoffsuperoxydhaltigen, bzw. sauerstoffabgebenden Körpern übergehen, muß ich noch eine Verbindung erwähnen, die Kristallwasserstoffsuperoxyd enthält, aber durch die Eigenschaft des Komponenten als Desinfiziens doppelten Wert besitzt. Es handelt sich hier um eine von der Diamalt AG.¹⁾ in den Handel gebrachte Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd und Hexamethylentetramin, die man durch Mischen von Hexamethylentetramin mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und Ausfällen der Mischung durch Zusatz von Äther oder Äther-Alkohol erhält, und die durch Zusatz von geringen Mengen von Säureanhydriden der Azetylverbindungen aromatischer Oxsäuren oder von Eiweißverbindungen u. dgl. haltbar gemacht ist. Mit Wasser zerfällt das Präparat schnell in seine beiden Komponenten, die nun vereint zur Wirkung kommen können. Hier wäre schließlich auch noch ein Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler²⁾ zu erwähnen, nach dem man Wasserstoffsuperoxyd oder andere, aktiven Sauerstoff enthaltende Verbindungen durch einen Zusatz von Tonerde oder eines basischen Tonerdesalzes, z. B. Tonerdesilikat, in feinstverteilterm Zustande versetzt und außer der erhöhten Beständigkeit die adstringierende Wirkung der Tonerdepräparate erzielt.

b) Naszierender Sauerstoff aus Persalzen.

Während wir in der vorstehend besprochenen Klasse von festen Wasserstoffsuperoxydverbindungen es fast ausschließlich mit Körpern zu tun hatten, die in der Chemie der kosmetischen Präparate eine große Rolle spielen, so daß ich berechtigt und gezwungen war, ihre Darstellung eingehender zu würdigen, so würde ich den Zweck und den Umfang dieser Schrift weit überschreiten, wollte ich bei den nun zu besprechenden Persalzen und persalzähnlichen Verbindungen und den im Anschluß daran zu erörternden Superoxyden ebenso ausführlich werden. Alle diese Verbindungen, die entweder mit Wasser oder geeigneten anderen Körpern Wasserstoffsuperoxyd oder auch direkt Sauerstoff liefern, werden zwar auch mehr oder weniger in der Kosmetik, speziell in der Desinfektion oder bei der Bleiche der Wäsche gebraucht. Ihre Zahl ist aber zu groß, um sie alle einzeln aufzuführen, und andererseits ist die Art ihrer Wirkung und deren Chemismus so übereinstimmend, daß es genügen wird, wenn ich als Typus der Persalze das Natriumperborat und als Vertreter der Superoxyde nur das Natriumsuperoxyd neben einigen organischen Superoxyden etwas eingehender beschreiben, im übrigen mich aber nur mit Hinweisen auf die Literatur der Herstellung dieser Körper und ihrer Verwandten begnüge, bzw. auf die spezielle Anwendung der einzelnen Körper, soweit sie für die Chemie in der Kosmetik von Bedeutung geworden sind, in den späteren Kapiteln verweise.

So kann ich mich bei der Abhandlung über die grundlegenden Darstellungsmethoden des Natriumperborats zunächst auf ein Referat von Fuhrmann³⁾

¹⁾ DRP. 264111 (28. 1. 1912) und 267816 (5. 3. 1912); C. 1913 II, 1180 und 1914 I, 201.

²⁾ DRP. 263243 (24. 12. 1911); C. 1913 II, 827.

³⁾ Ch. Z. 35, 1022 (1911); C. 1911 II, 1493.

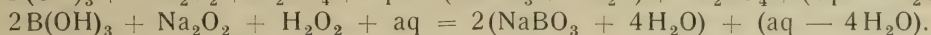
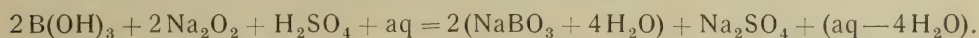
beziehen, in dem jeder, der die Geschichte des Natriumperborats eingehender studieren will, die bis etwa 1911 geleisteten Arbeiten verfolgen kann.

Aus den Ausführungen ist als auch heute noch gültig besonders hervorzuheben, daß man in der Klasse der Perborate drei verschiedene Gruppen von Verbindungen unterscheiden muß.

Zunächst das wirklich reine Perborat, vom Charakter der echten Persalze und von der Formel NaBO_3 , das ebenso wie die kristallwasserstoffsuperoxydhaltigen Verbindungen seine Entdeckung dem russischen Forscher Tanatar¹⁾ verdankt. Es wird durch Zusammenbringen von Borax, Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd oder entsprechender anderer Verbindungen mit den notwendigen Atomgruppen dargestellt, so entweder nach der grundlegenden Gleichung:



oder nach Jaubert²⁾, durch Einwirkung von Borsäure neben einer Mineralsäure auf Alkalisuperoxyd, entsprechend den Gleichungen:



Analog den anderen bekannten Persalzen werden Perborate auch durch Elektrolyse, speziell durch Elektrolyse der Lösungen von orthoborssaurem Natrium gewonnen³⁾.

Wird das Natriumperborat in möglichst großen Kristallen dargestellt, die von der Mutterlauge gut getrennt und vorsichtig bei niedriger Temperatur getrocknet werden, so ist es sehr haltbar. Es kristallisiert mit 4 Molekeln Wasser und hat demnach entsprechend der Formel $(\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}) + \text{O}$ einen Gehalt von 10,39% aktivem Sauerstoff. Das Kristallwasser läßt sich durch vorsichtig geleitete Trocknung im Vakuum entfernen⁴⁾. Dadurch wird der Gehalt an aktivem Sauerstoff bis auf schließlich 19,51% erhöht, entsprechend der Formel:



Die zweite Gruppe der Perboratverbindungen umfaßt die Darstellungsmethoden des sog. Perborax von der Formel $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8 + 10\text{H}_2\text{O})$. Diese Verbindung, die zwar nur etwa 4% aktiven Sauerstoff enthält, zeichnet sich durch völlig neutrale Reaktion, große Beständigkeit und leichte Löslichkeit in Wasser aus. Sie wurde von Jaubert⁵⁾ durch Einwirkung von Borsäure auf Alkalisuperoxyd nach folgender Formel gewonnen:



Ob der Perborax eine einheitliche Verbindung darstellt, ist nicht ganz sicher festgestellt. Bringt man seine Lösungen zur Kristallisation, so scheiden sich zunächst immer an Sauerstoff reichere Kristalle ab, während in den Mutterlauge schließlich Körper ohne jeden aktiven Sauerstoff verbleiben. Durch Zusatz von Mineralsäuren bildet sich aus Perborax Perborat.

Die dritte Gruppe umfaßt schließlich eine ganze Anzahl von Verbindungen, die nach den gleichen Prinzipien wie Natriumperborat und Perborax gewonnen werden, deren Zusammensetzung aber durch die variierenden Verhältnisse der angewandten Substanzen die mannigfaltigsten Veränderungen erleidet. Zweifellos

¹⁾ s. o.

²⁾ DRP. 207580 (12. 2. 1905); C. 1909 I, 1206.

³⁾ Vgl. a. Henkel & Cie., DRP. 302735 (15. 5. 1914); C. 1918 I, 395.

⁴⁾ Entwässerung bis auf ein Molekül Kristallwasser s. z. B. Chem. Werke vorm. Dr. H. Byk, DRP. 268814 (15. 4. 1908); C. 1914 I, 505.

⁵⁾ DRP. 193559 (15. 6. 1904); C. 1908 I, 907; C. r. 139, 796 (1904); C. 1905 I, 9.

stellen die meisten dieser, meist unter der allgemeinen Bezeichnung der „aktiven Sauerstoffentwickelnden Präparate“ in den Handel kommenden Produkte lediglich Gemische dar. Ob bei einigen bestimmte Verbindungen vorliegen, ist noch nicht sicher entschieden. Als Beispiele von Präparaten mit besonderer Anwendungsfähigkeit in der kosmetischen Chemie seien die folgenden drei genannt:

Nach einem Patent der Chemischen Werke vorm. Dr. H. Byk¹⁾ werden Produkte mit einem besonders hohen Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd bis zu 70 und 75% erhalten, wenn man Perborate mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd im Vakuum eindunstet oder sie mit Alkohol ausfällt. Diese Präparate sollen mit saurer reagierenden Körpern mischbar sein, ohne daß Verflüssigung oder Zersetzung eintritt. Nach Klopfer²⁾ erhält man persalzähnliche Verbindungen mit hohem Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, wenn man teilweise entwässerte Salze, z. B. Natriumkarbonat mit 5 Molekeln Wasser, mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Auer³⁾ geht von der Tetraborsäure aus und erhält mit Wasserstoffsuperoxyd oder ähnlich wirkenden Stoffen ein Produkt von der ungefähren Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{11} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Wie beim reinen Wasserstoffsuperoxyd und bei den festen, kristallwasserstoffsuperoxydenthaltenden Körpern wiederholen sich auch bei den Perboraten wieder die verschiedenartigsten Zusätze zur größeren Stabilisierung der entstandenen Verbindungen. Da gerade diesen Zusätzen, wie wir oben bereits gesehen haben, in der kosmetischen Chemie erhöhte Beachtung zu schenken ist, so zähle ich einige der hauptsächlichsten derselben auf.

Zunächst spielen Säuren und saure Salze wieder eine große Rolle. Man mischt z. B. die teilweise entwässerten Perborate mit Weinsäure⁴⁾, die infolge ihres festen Aggregatzustandes es ohne weiteres gestattet, das Gemisch auch in Tablettenform in den Handel zu bringen. Werden die Persalze sehr gut entwässert, so sollen sie sich auch rein direkt zu Tabletten pressen lassen und gute Beständigkeit zeigen⁵⁾. Die Saccharinfabrik AG. vorm. Fahlberg, List & Co.⁶⁾ findet in den Salzen der Sulfobenzoësäure geeignete, unschädliche Zusätze zur Erhöhung der Beständigkeit von Perverbindungen. Während gegen diese Zusätze vom kosmetischen Standpunkt wenig zu sagen ist, erscheinen die von der gleichen Firma⁷⁾ hergestellten, mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefernden Salzgemische nicht unbedenklich, die durch Trocknen der in der Kälte hergestellten Mischungen von Natriumperborat mit konzentrierten, anorganischen Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, mit oder ohne vorherigen Zusatz von kalzinierter Soda, gewonnen werden. Ebenso ist der Zusatz von größeren Mengen wasserentziehender Salze, wie wasserfreiem Natriumazetat oder wasserfreiem Kalziumchlorid, zu den mit einem Bitartrat vermischten, kristallisierten Perboraten⁸⁾ wohl höchstens zur Herstellung von Waschmitteln geeignet.

¹⁾ DRP. 256920 (27. 4. 1911); C. 1913 I, 1075.

²⁾ DRP. 297797 (29. 4. 1914); C. 1917 II, 46.

³⁾ DRP. 281134 (4. 7. 1913); C. 1915 I, 176.

⁴⁾ Vgl. Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk, DRP. 243368 (15. 4. 1908); C. 1912 I, 617; Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, DRP. 261633 (4. 1. 1911); C. 1913 II, 323; DRP. 271194 (17. 5. 1911); C. 1914 I, 1233; Chemische Werke Kirchhoff und Neirath, DRP. 283981 (25. 11. 1911); C. 1915 I, 1101.

⁵⁾ Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk, DRP. 245221 (15. 4. 1908); C. 1912 I, 1266; DRP. 246713 (7. 12. 1910); C. 1912 I, 1872.

⁶⁾ DRP. 257808 (13. 2. 1910); C. 1913 I, 1245.

⁷⁾ DRP. 272077 (5. 9. 1911); C. 1914 I, 1382.

⁸⁾ Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk, DRP. 250522 (25. 8. 1910); C. 1912 II, 1168.

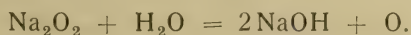
Einige andere Verfahren mit Zusätzen, die den Gebrauch zu bestimmten Zwecken ermöglichen, werden im speziellen Teil eingehender gewürdigt werden.

Ganz analog den Persalzen der Borsäure werden diejenigen aller anderer Säuren dargestellt. Über die Darstellung, Verarbeitung, Beständigkeitserhöhung usw. ist bei den Perkarbonaten, Persulfaten, Perphosphaten usw. nichts mehr hinzuzufügen, was von allgemeiner und besonderer Bedeutung, speziell für ihre Anwendung in der Kosmetik wäre.

c) Naszierender Sauerstoff aus Peroxyden.

Wir können uns damit der Besprechung der Peroxyde zuwenden. Das wichtigste derselben, das Wasserstoffsuperoxyd, haben wir bereits in einem besonderen Abschnitt eingehender behandelt. Es spielt durch seine besonderen, für die Kosmetik so überaus wertvollen Eigenschaften eine so selbständige Rolle in der Chemie der Kosmetik, daß ich glaubte, auf Grund dieser Sonderstellung dem Wasserstoffsuperoxyd ein besonderes Kapitel widmen zu müssen. Es bleiben uns hier nun zunächst die Metallsuperoxyde zu erörtern. Die ältesten der bekannten Verbindungen, die Alkalisuperoxyde, spielen in der kosmetischen Chemie deshalb eine untergeordnete Rolle, weil sie, in reiner Form angewandt, bei der Zersetzung mit Wasser neben dem erwünschten Sauerstoff die stark wirkenden Ätzalkalien bilden. Es gibt zwar einige Verfahren, die durch Neutralisation oder auf andere Weise die Wirkung des Alkalis aufzuheben versuchen; sie haben sich aber entweder nicht bewährt, oder sie führen zu persalzähnlichen Verbindungen. Wo Alkalisuperoxyde in der Kosmetik tatsächlich Verwendung finden, ist aus den Beispielen im speziellen Teile zu ersehen.

Natriumsuperoxyd wird fast ausschließlich nach der grundlegenden Methode von Castner¹⁾ durch Verbrennen von Natriummetall im Luft- oder Sauerstoffstrom gewonnen. Die Darstellung ist eingehend studiert und vielfach modifiziert worden. Erwähnenswert ist vielleicht eine neue Methode der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.²⁾, nach der man festes Natriumsuperoxyd durch Einwirkung von 3%igem Wasserstoffsuperoxyd auf 34%ige Ätznatronlösung unter Kühlung in einfacher Weise darstellen kann. Reines Natriumsuperoxyd bildet ein weißes Pulver. Es reagiert unter Abgabe von Sauerstoff mit vielen oxydablen Körpern außerordentlich energisch, unter Umständen sogar unter Feuererscheinung oder gar Explosion. Es ist daher Vorsicht mit dem Präparat geboten. Eine ganze Reihe von unangenehmen Explosionen sind seinerzeit mit den ersten, Natriumsuperoxyd enthaltenden Sauerstoffwaschmitteln eingetreten. Natriumsuperoxyd löst sich unter Erwärmen in Wasser auf. Dabei wird — besonders beim weiteren Erhitzen — Sauerstoff frei:



Die Methoden zur gefahrlosen Darstellung von Sauerstoff aus Natriumsuperoxyd im Kippschen Apparat haben wir schon S. 289 kennen gelernt. Einige andere werden wir später besprechen müssen, wenn es sich um die Anwendung des Natriumsuperoxyds zum Reinigen der Wäsche handelt. Sie bezwecken einmal die Gefährlichkeit des Präparates zu beseitigen, zweitens auch die Schädlichkeit der bei der Zersetzung mit Wasser entstehenden Ätznatronlauge zu paralysieren.

Außer dem Natriumsuperoxyd haben in neuerer Zeit noch die Superoxyde des Magnesiums und des Zinks einige Bedeutung, auch in der kosmetischen

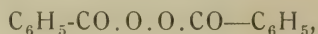
¹⁾ DRP. 67094 (19. 11. 1891); B. 26 R. 416 (1893).

²⁾ DRP. 219790 (7. 10. 1908); C. 1910 I, 1074.

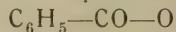
Chemie, erlangt. Ihr Vorteil liegt sowohl in der geringeren Reaktionsfähigkeit und der damit verbundenen größeren Haltbarkeit, als auch vor allem in der Unschädlichkeit der bei der Zersetzung entstehenden Hydroxyde bzw. Oxyde. Sie kommen nicht rein in den Handel, sondern sind stets mit mehr oder weniger Oxyd vermischt. Sie werden dargestellt durch geeignete Einwirkung von Superoxyden, wie Natrium- oder Baryumsuperoxyd, oder neuerdings wohl fast ausschließlich von konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd auf Magnesium- oder Zinkverbindungen. Die Firma Merck, die zunächst die reinen Produkte unter dem Namen der Perhydrole in den Handel brachte, stellt sie dar durch Anrühren der trockenen Oxyde mit chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd¹⁾. Das entstehende Produkt ist wasserfrei, da sich das Reaktionswasser nicht entfernen läßt, es braucht auch in keiner Weise weiter gereinigt zu werden. Von anderer Seite werden die gleichen Präparate unter den Namen Ektogan, Hopogan, Novozon u. a. in den Handel gebracht. Eine eigenartige Methode schlägt Wolffenstein²⁾ vor, um haltbare Superoxyde oder solche mit bestimmten Nebeneigenschaften zu erhalten. Er versetzt Lösungen von Metallsalzmischungen, z. B. von Zink- und Aluminiumsalz, nur mit der für eines der Metalle notwendigen Menge Wasserstoffsuperoxyd und fällt dann mit Natronlauge. Je nach den Versuchsbedingungen erhält er dabei Zinksuperoxyd auf dem Aluminiumhydroxyd fein verteilt oder von diesem umschlossen oder auch nur gemischt mit diesem.

Superoxyde für technische Zwecke, wie für Wasch- und Bleichmittel, bei denen es weniger auf absolute Reinheit ankommt,³⁾ werden naturgemäß nach wie vor nach obigen Angaben³⁾ oder auch durch Elektrolyse gewonnen.

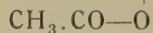
Während die Superoxyde der Schwermetalle als Sauerstoff liefernde Präparate in der kosmetischen Medizin kaum in Frage kommen, — zum mindesten spielt bei ihnen sowohl wie auch bei den Persalzen der Schwermetalle das Metall selbst eine wesentliche Rolle — müssen wir noch einige organische Peroxyde erwähnen, die in neuerer Zeit als medizinisch-kosmetische Präparate empfohlen worden sind. Unter diesen wäre z. B. das Benzoylsuperoxyd⁴⁾:



zu nennen, das nach Nencki und Zaleski⁵⁾ durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Benzoylchlorid in Gegenwart von kaltem Wasser in kristallinischer Form erhalten wird. Freer und Novy⁶⁾ sprechen allerdings dem Benzoylsuperoxyd jede keimtötende Wirkung ab, im Gegensatz zu dem von ihnen empfohlenen Azetyl-



peroxyd und Benzoylazetylperoxyd. Das letztere,



freiwillige Oxydation eines Gemisches aus gleichen Teilen Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid durch den Sauerstoff der Luft gebildet wird, wahrscheinlich über die

Zwischenstufe des Benzaldehydsuperoxyds $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$, wurde als Antiseptikum unter den Namen Benzozon oder Acetozon von Parke, Davis & Co. in den Handel gebracht. Die gute Desinfektionskraft des Präparates im Gegensatz

¹⁾ DRP. 171372 (6. 6. 1903); C. 1906 II, 380.

²⁾ DRP. 141821 (30. 11. 1900); C. 1903 I, 1242.

³⁾ Vgl. a. Chemische Werke Kirchhoff und Neirath, DRP. 222401 (3. 5. 1905); C. 1910 II, 120.

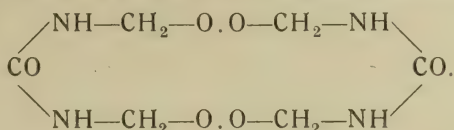
⁴⁾ Vgl. a. Vanino und Herzer, Ar. 253, 426 (1915); C. 1916 I, 335.

⁵⁾ H. 27, 487 (1899); C. 1899 II, 395.

⁶⁾ Am. 27, 161 (1902); C. 1902 I, 932.

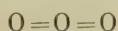
zu der biologischen Trägheit des Benzoylsuperoxyds erklären Freer und Novy durch die leicht einsetzende Hydrolyse unter Bildung von Benzoyl- bzw. Azetylpersäure. Die Wirkung der Benzoylpersäure soll die des Wasserstoffsuperoxyds um das vielfache übertreffen.

Ferner ist eine organische Peroxydverbindung zu nennen, die von Girsewald¹⁾ durch Einwirkung von Harnstoff und Formaldehyd auf Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer Säure erhielt, analog dem von ihm im Hauptpatent²⁾ aus Salzen des Hexamethylentetramins mit Wasserstoffsuperoxyd gewonnenen Hexamethylentriperoxyddiamin, das als Sprengstoff Verwendung finden soll. Auch die Harnstoff-Formaldehyd-Wasserstoffsuperoxyd-Verbindung verpufft beim Erhitzen. Als echtes Peroxyd macht sie Jod aus Jodkalium frei. Die Verbindung ist aber sonst beständig. Von Girsewald schreibt ihr folgende Konstitutionsformel zu:



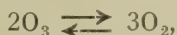
3. Ozon.

Nach der Besprechung der verschiedensten, in der Chemie der Kosmetik eine Rolle spielenden Superoxyde und Persalze bleibt nur noch eine Verbindung zu erörtern übrig, jene eigenartige Oxydationsstufe des Sauerstoffs selbst, die unter dem Namen Ozon bekannt ist. Das Ozon, das von Schönbein 1840 entdeckt wurde, und dem man auf Grund der verschiedensten Untersuchungen die Formel O_3 und eine Konstitutionsformel nach folgendem Schema:



zuschreibt, bildet infolge seiner leichten Zersetzlichkeit und der bei der Zersetzung auftretenden, starken Oxydationserscheinungen sowohl, wie auch durch seine besonderen chemischen Eigenschaften, speziell organischen Körpern gegenüber, einen überaus interessanten und auch für die Chemie in der Kosmetik bedeutsamen Stoff. Durch den gasförmigen Zustand sind der Anwendung des Ozons naturgemäß auch wieder enge Grenzen gezogen. Die Versuche, Ozon flüssigen oder festen Stoffen in irgendeiner Art so einzuverleiben, daß es in seinen chemischen Eigenschaften keine Einbuße erleidet, sind infolge der übergroßen Labilität des Ozons ohne Erfolg gewesen.

Ozon bildet sich ganz allgemein überall dort, wo Sauerstoff in statu nascendi auftritt, oder wo gasförmigem Sauerstoff Energie in einer beliebigen Form zugeführt wird. Infolge des besonders bei höheren Temperaturen stark nach rechts verschobenen Gleichgewichts zwischen Ozon und Sauerstoff:



ist aber die Ausbeute an Ozon meistens minimal und erreicht niemals, auch mit den besten Methoden und unter den günstigsten Umständen 100%. Die Entstehung des Ozons bei der Darstellung von naszierendem Sauerstoff erklärt aber vielleicht bis zu einem gewissen Grade die Aktivität des Sauerstoffs im Entstehungszustande.

Die Darstellung des Ozons in größerem Maßstabe geschieht fast ausschließlich durch Einwirkung dunkler, elektrischer Entladungen auf Luft oder reinen

¹⁾ DRP. 281045 (5. 8. 1913); C. 1915 I, 178.

²⁾ DRP. 263459 (14. 9. 1912); C. 1913 II, 830.

Sauerstoff. Es sind zu dem Zweck die verschiedensten Apparate im Handel. Im Prinzip sind alle gleich. Luft oder Sauerstoff wird durch Röhren geleitet, die dunklen, elektrischen Entladungen ausgesetzt sind. Bei dem Interesse, daß Ozon durch seine besonderen Eigenschaften stets gefunden hat, und infolge seiner immer weiter gehenden Anwendung in der Desinfektion und Trinkwassersterilisation ist die Literatur der Ozonapparate und -Darstellungsmethoden äußerst umfangreich geworden. Interessenten muß ich auf meine Monographie des Ozons¹⁾ verweisen.

Immerhin möchte ich wenigstens zwei Apparaturen etwas näher beschreiben, die für kleinere, wissenschaftliche Untersuchungen oder für die Darstellung von Ozon zu kosmetischen usw. Zwecken am geeignetsten sind. Da ich dieselben Apparate auch in der angeführten Monographie erwähnt habe, kann ich die dort gegebene Beschreibung wörtlich hierhersetzen²⁾.

„Hat man nur wenig Ozon nötig, so kann man den von E. Erdmann³⁾ vorgeschlagenen, kleinen Ozonapparat benutzen. Hierzu braucht man einen Induktionsapparat von etwa 20 cm Funkenlänge, der mit einem Primärstrom von 14 Volt bei 6—7 Ampère betrieben wird. Der so erzeugte Wechselstrom genügt, um mit Hilfe einer Berthelotröhre bei einer Geschwindigkeit von 0,5 l/min Ozon von etwa 2% zu erhalten.

Für alle größeren, wissenschaftlichen Untersuchungen kommt der von Harries⁴⁾ angewandte und beschriebene Apparat in Frage, der von der Firma Siemens & Halske geliefert wird.

Man bedarf hierzu eines elektrischen Kraftstromes, „am besten eines Wechselstromes. Wo dieser nicht zur Verfügung steht, muß der vorhandene Gleichstrom mittels Motor und Wechselstromdynamomaschine in Wechselstrom umgewandelt werden. Dieser dient dann zur Speisung der Transformatoren, die bei 110 Volt und 2 Ampère Primärstrom bis zu 10 000 Volt Sekundärspannung liefern. Diese Hochspannung wird zur Ozonisation von Sauerstoff mittels dunkler, elektrischer Entladungen benutzt. Der Sauerstoff streicht durch eine Reihe Berthelot-scher Röhren, deren Form von Siemens verbessert wurde. Alle Verbindungen bestehen aus Glas mit Quecksilberdichtungen. Die beiden Pole werden einerseits von dem Wasser gebildet, in das alle Röhren gemeinsam hineintauchen, andererseits von dem Wasser, das sich in reagenzglasartigen, in die Röhren hineinragenden Behältern befindet. Zwischen beiden Flüssigkeiten, durch Glas und Gasschicht hindurch, findet der Ausgleich der elektrischen Entladungen statt. Man kann nun die einzelnen Röhren nebeneinander oder hintereinander schalten. Der Unterschied zwischen beiden Schaltungen tritt erst bei sehr hohen Ozonkonzentrationen zutage. Harries erhielt z. B. mit fünf Röhren bei 0,5 l Sauerstoff min wenig Unterschied, mit 10 Röhren aber hintereinander etwa 3% mehr (17,5%) Ozon als nebeneinander (14,5%). Da aber die Hintereinanderschaltung relativ umständlicher ist, und besonders die Auslösung einer etwa beschädigten Röhre ziemlich schwierig sich gestaltet, schlägt Jannasch⁵⁾ vor, stets die Parallelschaltung vorzuziehen, selbst wenn sie auch etwas weniger ergiebig sein sollte.“

Ganz große, zur Sterilisation von Trinkwasser usw. zu benutzende Ozonapparate werden mit allen Vervollkommnungen von den großen Elektrizitätsgesellschaften, besonders von Siemens & Halske, gebaut. Nähere Angaben über ihre Bauart usw. können an dieser Stelle nicht gemacht werden.

¹⁾ Fonrobert, Das Ozon, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1916.

²⁾ s. o., S. 43 ff.

³⁾ B. 42, 1334 (1908); C. 1909 I, 1699.

⁴⁾ A. 343, 341 (1905) und 374, 369 (1910); C. 1906 I, 542 und 1910 II, 1196; B. 39, 3667 (1906) und 41, 1227 (1908); C. 1907 I, 6 und 1908 I, 1970.

⁵⁾ J. pr. (2) 73, 496 (1906); C. 1906 II, 711.

II. Anwendung des Sauerstoffs in der Kosmetik.

1. Allgemeine Bemerkungen.

Wir haben gesehen, wie der erste Anstoß zur Verwendung des Sauerstoffs in der Medizin und in der Kosmetik in der Erkenntnis lag, daß ein Leben ohne Sauerstoff eine Unmöglichkeit darstellt. Alle lebenden Wesen atmen den Sauerstoff der Luft ein oder nehmen ihn sonstwie in sich auf, verbrennen mit seiner Hilfe in ihrem Organismus irgendwelche Substanzen und verschaffen sich auf diese Weise die zur Erhaltung des Lebens notwendige Energie. Speziell beim Menschen wird der Sauerstoff in der Lunge von dem Hämoglobin des Blutes aufgenommen und von diesem sog. Sauerstoffüberträger an die Orte des Verbrauchs im ganzen Körper geschafft.

Es liegt in der Definition des chemischen Begriffs der Oxydation, daß das Charakteristikum des Sauerstoffs seine oxydierende Eigenschaft ist. Auf dieser beruht auch fast ausschließlich seine Anwendung in der Kosmetik.

Die hierbei in Betracht kommenden Oxydationen kann man in drei Gruppen einteilen. Die erste derselben umfaßt die Einwirkung des Sauerstoffs auf Lebewesen überhaupt, zur zweiten Gruppe zähle ich die Oxydation der verschiedensten Körper zum Zwecke ihrer Zerstörung; die dritte Gruppe umfaßt die Oxydationen des Sauerstoffs, die mit einer Bleichwirkung verbunden sind.

Während der Mensch sich ziemlich indifferent gegen eine Vermehrung des Sauerstoffs in der zur Atmung benutzten Luft verhält — nach Benedikt und Higgins¹⁾ wird der Stoffwechsel des ruhenden Menschen durch Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Atemluft zwischen 10 und 90% nicht wesentlich beeinflusst — gibt es viele Kleinlebewesen, zu denen vor allen Dingen pathogene Mikroorganismen gehören, die gegen erhöhte Sauerstoffzufuhr sehr empfindlich sind. Infolge der in ihnen vorhandenen Sauerstoffüberträger wird ihr Lebensprozeß in einer sauerstoffreichen Atmosphäre schließlich bis zur Selbstverbrennung, d. h. bis zum Absterben gesteigert. Naszierender Sauerstoff wirkt naturgemäß energischer als molekularer Sauerstoff, doch möchte ich hierbei eine geringe Einschränkung machen. Es scheint mir nämlich die höhere Aktionsfähigkeit des Sauerstoffs in statu nascendi noch einen besonderen Grund rein mechanischer Natur zu haben. Wenn auch infolge des großen Diffusionsvermögens der Gase der Sauerstoff als Gas sich an den Orten der Anwendung weitgehend verbreiten wird, so ist es doch nicht ohne weiteres selbstverständlich, daß er in alle Poren und Ritzen, deren der menschliche Körper doch unendlich viele besitzt, eindringt. Ganz anders dagegen eine Flüssigkeit oder ein feines Pulver; dieses stäubt überall hin, jene dringt, besonders bei nachdrücklicher Verwendung in alle Poren, hat auch infolge ihrer größeren Benetzungsfähigkeit eine größere Durchdringungskraft. Bildet sich nun aus diesen Flüssigkeiten und Pulvern heraus Sauerstoff, so gelangt das Gas tatsächlich an viele Stellen, wo es, als solches angewendet, niemals hingedrungen wäre. Dazu kommt noch ein zweites, wesentliches Moment. Das in feinsten Bläschen sich bildende Gas wirkt unbedingt etwas schaumbildend; Schaum aber wirkt mechanisch reinigend, indem er aus den tiefsten und verborgensten Winkeln alles herauschwemmt. Wenn auch diese Erwägungen, zum Teil wenigstens bereits von anderer Seite getan sind, so ist m. E. doch bei vielen Untersuchungen nicht genügend Wert darauf gelegt worden.

¹⁾ Am. Phys. 28, 1 (1911); C. 1911 II, 1599. Von Terray gibt als Grenzen 10,5 und 87% Sauerstoffgehalt an. Arch. phys. 65, 393 (1896); C. 1897 I, 179.

Jedenfalls spielen die angegebenen, mechanischen Einflüsse bei der Vernichtung vieler Keime mittels Sauerstoff- abgebender Mittel eine große Rolle, besonders bei der Abtötung anaërober Bakterien, die, wie der Name bereits sagt, an und für sich schon den Sauerstoff scheuen und daher speziell sich in die entlegensten Winkel des menschlichen Organismus zurückziehen. Bei der Besprechung der verschiedenen Mittel im speziellen Teil werde ich versuchen, ab und zu bei der Erklärung der Erfolge bestimmter Präparate auf diese Nebenwirkungen hinzuweisen.

Über den Chemismus der Verbrennung der Kleinlebewesen durch übermäßige Sauerstoffaufnahme sind wir noch sehr wenig unterrichtet. Man hilft sich über diese Unkenntnis bisher mit einigen Theorien hinweg, die zwar scheinbar durch genaue Namensnennung der Sauerstoffüberträger usw. eine Erklärung geben, die aber über den wahren Hergang auch recht wenig aussagen.

Dagegen wissen wir vom Standpunkt des Chemikers etwas mehr von den Oxydationswirkungen, die die Beseitigung bestimmter Stoffe des menschlichen Organismus beabsichtigen. Hier handelt es sich hauptsächlich um Ausscheidungen, deren unangenehmer Geruch beseitigt werden soll, speziell in der kosmetischen Chemie um die Beseitigung der durch Zersetzung usw. aus den menschlichen Sekreten entstandenen, übelriechenden Stoffen, wie sie sich im Schweiß, besonders im Fußschweiß, ferner im Munde und schließlich auch zuweilen an den behaarten Körperteilen des Menschen, dort meistens infolge übermäßiger Fettabsonderung finden. Da wir über die genaue chemische Zusammensetzung, bzw. über die Bestandteile dieser übelriechenden Stoffe durchaus noch recht schlecht unterrichtet sind, so ist es naturgemäß eine Unmöglichkeit, durch konkrete Beispiele oder gar durch chemische Gleichungen die desodorisierende Wirkung des Sauerstoffs zu erläutern.

Bei den beim Schweiß auftretenden Gerüchen wird es sich hauptsächlich um Oxydation der Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Körper wie z. B. Serin¹⁾ u. a. m. handeln. Es bietet sich hier für den physiologischen Chemiker noch ein weites Feld der Betätigung. Immerhin können wir es uns wenigstens theoretisch vorstellen, in welcher Weise der Sauerstoff vielleicht wirken könnte, und sogar einige allgemeine Reaktionen anführen, die im Bereich der Möglichkeiten liegen. So können widerlich riechende Aldehyde, wie die höheren Fettaldehyde, z. B. Valeraldehyd, durch Sauerstoff, besonders in seiner aktiven Form, zu den entsprechenden Fettsäuren oxydiert werden, die ihrerseits nun als Säuren leichter durch schwache Alkalien oder sogar durch Seife fortführbar sind. Bei komplizierteren Oxyverbindungen könnte man an eine Aufspaltung des Moleküls denken, bei ungesättigten Verbindungen an eine gleiche Aufspaltung mit vorangegangener Wasser- oder Hydroxylanlagerung.

Um die gährungs- und fäulniswidrige Eigenschaft des Sauerstoffs ausführlich erklären zu wollen, fehlt uns bis heute eine genaue Kenntnis des Chemismus der Gärung und Fäulnis. Denn abgesehen von der keimtötenden Wirkung des Sauerstoffs, durch welche die Erreger und Unterhalter der Gärung und Fäulnis in ihrer Tätigkeit sistiert werden, ist doch der Einfluß des Sauerstoffs entschieden ein weitgehenderer, da er auch die bereits entstandenen Zersetzungsprodukte desodorisiert. Es wird späteren Zeiten vorenthalten bleiben, Licht in diese heute noch unklaren Vorgänge zu werfen.

Nicht besser steht es mit den Kenntnissen der Bleichwirkung des Sauerstoffs, wenigstens was die chemische Veränderung der gebleichten Stoffe anbetrifft. Wir müssen uns auch hier vorläufig mit der Kenntnis begnügen, daß man durch die Sauerstoffbleiche fast alle organische Substanz, Haut, Nägel, Haare usw.

¹⁾ Embden und Tachau, Bio. Z. 28, 230 (1910); C. 1910 II, 1671.

bleichen kann, und dürfen über die dabei entstehenden Produkte nicht allzuvielen Fragen stellen. Außer den Untersuchungen von Sieber¹⁾, die sich unter anderem mit der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf menschliche Haare befassen, ohne zu bestimmten Produkten zu gelangen, möchte ich hier nur noch die Arbeit von Beutel, Margold und Link²⁾ erwähnen, die die Sauerstoffbleiche des Hornes behandelt, wenn sie auch nur aus rein technischen Motiven unternommen wurde. Die Nägel, das Horn des menschlichen Körpers, werden sich ja analog verhalten. Am besten zur Bleiche von Horn hat sich schwach alkalisches Wasserstoffsuperoxyd von 0,5—0,75% erwiesen. Wird das Horn überbleicht, so verliert es die erreichte Farblosigkeit, wird weniger durchscheinend und spröde. Eigenartig ist der negative Ausfall der Schwefelprobe bei mit Wasserstoffsuperoxyd gebleichtem Horn. Da diese nicht dem Cystin zugeschrieben werden kann, muß außer diesem Körper noch eine stark reaktionsfähige schwefelhaltige Verbindung vorhanden sein, die durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wird.

Dagegen wäre über die Rolle des Sauerstoffs selbst als Bleichmittel einiges zu sagen. Ob reiner, molekularer Sauerstoff eine bedeutende Bleichwirkung ausübt, scheint mir unwahrscheinlich. Bei allen sog. Sauerstoffbleichen wird der Sauerstoff stets in statu nascendi, in einer besonders aktiven Form angewandt. Diese Aktivität ist nun aber für den Wert der Bleichung von hervorragender Bedeutung. Es mag dahingestellt bleiben, ob wir es in dem aktiven Sauerstoff mit der atomistischen Form zu tun haben, oder ob die Aktivität sonstwie physikalisch erklärt werden kann, auf alle Fälle äußert ein solcher Sauerstoff eine ganz bedeutende Reaktionsfähigkeit, die zu starken Oxydationen führen kann, wie sie sonst nur mit den stärksten Oxydationsmitteln erreicht werden können. Wenn Tommasi³⁾ ganz allgemein den Gasen in statu nascendi eine besondere chemische Wirkung abstreitet, oder, wo eine solche beobachtet wurde, diese durch das Freiwerden von Wärme bei der Gasentwicklung zu erklären sucht, so ist dem entgegenzuhalten, daß es nie gelungen ist, durch erhitzten Sauerstoff die mit naszierendem Sauerstoff möglichen Reaktionen durchzuführen, ganz abgesehen davon, daß man in naszierendem Sauerstoff tatsächlich öfter Ozon vorgefunden hat. Vielleicht liegt aber in der gleichzeitig entwickelten Wärme eine weitere Erklärung für die Aktivität des Sauerstoffs im Entstehungszustande.

Unter Umständen löst naszierender Sauerstoff auch Reduktionen aus. In dem Falle nämlich, wo dem aktiven Sauerstoff es vom energetischen Standpunkt aus und infolge der größeren Affinität leichter ist, ein zweites Sauerstoffatom an sich zu ketten, als durch Wasserstoffentziehung zu oxydieren, bildet sich aus dem aktiven Sauerstoff und dem fortreduzierten Sauerstoff inaktiver Sauerstoff, der als Gas entweicht. Als Beispiel diene die Darstellung von Sauerstoff mit Schwefelsäure, angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat, bei der dieses sowohl, wie das Wasserstoffsuperoxyd unter Reduktion entsprechend folgender Gleichung lebhaft Sauerstoff abgeben:



Es wäre interessant, einmal festzustellen, ob der hierbei entstehende Sauerstoff ebenso kräftige oxydierende Eigenschaften aufweist, wie es sonst naszierender Sauerstoff tut. Denn da seine Entstehung nach obiger Formel nur durch Vereinigung der sowohl im Permanganat, wie im Wasserstoffsuperoxyd beweglichen Sauerstoff-

¹⁾ H. 81, 185 (1912); C. 1913 I, 306.

²⁾ Österr. Ch. Z. (2) 16, 21 (1913); C. 1913 I, 971.

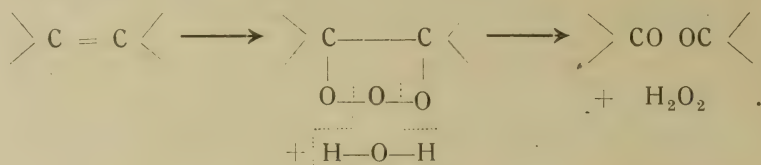
³⁾ Rev. 7, 346 (1904); C. 1904 II, 1518.

atome zu Molekülen bedingt ist, sollte man annehmen müssen, daß der entwickelte Sauerstoff keine Aktivität besitzt.

Ehe ich diese allgemeinen Betrachtungen über den Chemismus des Sauerstoffs bei seiner kosmetischen Anwendung verlasse, darf ich es nicht unterlassen, noch einmal hinzuweisen, daß sich die bisherigen Erläuterungen nur auf den Sauerstoff als solchen bezogen, auch wenn er infolge seiner Bildungsweise eine gewisse Aktivität aufwies. Das Ozon fällt heute nicht mehr unter die Bezeichnung „aktiver Sauerstoff“.

Während wir über den wahren Chemismus der Reaktionen mit dem bisher besprochenen aktiven Sauerstoff noch nicht allzuviel sagen konnten, liegen dagegen die Verhältnisse beim Ozon anders. Die Chemie des Ozons, besonders aber seine Einwirkung auf organische Verbindungen, ist so eingehend erforscht worden, daß wir wohl in der Lage sind, uns die Reaktionen des Ozons anschaulich klar zu machen.

Nach Harries, dem bedeutendsten Erforscher der Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen, beruht in den meisten Fällen diese Einwirkung in einer Anlagerung von Ozon an eine Doppelbindung und Aufspaltung des entstandenen Ozonids an dem Ort der Doppelbindung, meistens durch Wasser, entsprechend folgendem Schema:



Die ersten Produkte solcher Reaktionen sind stets Aldehyde oder Ketone. Diese primären Spaltprodukte, besonders aber die Aldehyde werden jedoch, z. T. schon bei der Reaktion, weiter oxydiert. Das nebenbei gebildete Wasserstoff-superoxyd bzw. der daraus sich bildende, naszierende Sauerstoff übt eben sofort eine weitere Oxydationswirkung aus, vorausgesetzt, daß nicht überhaupt noch überschüssiges Ozon vorhanden ist, das ebenfalls durch Zerfall und Entstehung naszenten Sauerstoffs weiter oxydierend wirkt. Der Einfluß des Ozons auf gesättigte organische Körper ist bedeutend geringer, aber auch nicht ganz belanglos. Aldehyde, Ketone und Säuren werden über die Zwischenstufe der Peroxyde leicht verändert, aromatische Verbindungen grundlegend zerstört, wenn genügend konzentriertes Ozon angewandt wird. Gegen anorganische Körper verhält sich Ozon wie ein sehr starkes Oxydationsmittel. Doch habe ich bereits in meiner Monographie des Ozons darauf hingewiesen, daß wir es auch hier wahrscheinlich häufig mit einer Anlagerung des Ozons und der Bildung von Ozoniden als Zwischenprodukten zu tun haben. Ist keine Möglichkeit zu einer solchen Anlagerung gegeben, so wird sich das Ozon langsam zersetzen, und der dabei entstehende Sauerstoff wird als aktiver Sauerstoff eine sekundäre Rolle spielen, die nicht mehr dem Ozon als solchem zugeschrieben werden kann.

Umgekehrt möchte ich aber auch darauf hinweisen, daß die „Aktivität“ des Sauerstoffs in statu nascendi, die uns bereits wiederholt beschäftigt hat, zu einem Teil auch durch die Bildung von äußerst kleinen Mengen von Ozon eine Erklärung finden könnte. Es liegt im Bereich der Möglichkeiten, und es wird auch durch die bekannten Ozondarstellungsmethoden nur bestätigt, daß überall dort Ozon auftritt, wo Sauerstoff im atomistischen Zustande vorhanden ist. Das ist aber naturgemäß überall dort der Fall, wo Sauerstoff dargestellt wird. Bei der leichten Zer-

setzlichkeit des Ozons und bei dem unter den meisten Bedingungen stark nach rechts verschobenen Gleichgewichtszustand zwischen Ozon und Sauerstoff:



ist es leicht verständlich, wenn dieses Ozon nicht faßbar in die Erscheinung tritt. Immerhin würde es sich vielleicht lohnen, durch Änderung der Versuchsbedingungen diesen angedeuteten Problemen einmal nachzugehen.

2. Spezielle Anwendungen des Sauerstoffs in der Kosmetik.

a) Der Sauerstoff zu Inhalationen.

Da das gute Wohlbefinden und das blühende Aussehen des Menschen in hohem Grade abhängig ist von der Ausgiebigkeit seines Stoffwechsels, dieser aber unter anderem bedingt ist durch eine günstige Sauerstoffaufnahme, so ist es vom Standpunkt der Kosmetik wohl berechtigt, der Zusammensetzung der Atemluft eine erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Es ist schließlich nicht Zufall, daß die Menschen, welche der Beruf zu einem steten Aufenthalt im Freien zwingt, im allgemeinen ein blühenderes Aussehen und eine kräftigere Konstitution zeigen, als solche, die für gewöhnlich nur Stubenluft atmen. Uns interessiert bei der Betrachtung der hier in Rechnung zu setzenden Faktoren lediglich die Rolle des Sauerstoffs, die entschieden sehr einflußreich ist, sofern man von stark giftigen, der Luft unter Umständen beigemengten Bestandteilen absieht.

Andererseits haben wir aber auch bereits gelesen, daß der Prozentsatz der Atemluft an Sauerstoff innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken darf, ohne daß er einen wesentlichen Einfluß auf den Stoffwechsel des Menschen hervorruft. Bedenkt man ferner, daß der prozentuale Sauerstoffgehalt der Luft an allen Orten der Erde, auf dem Lande sowohl wie in der Stadt, auf der Straße wie im Zimmer, überall in der Atmosphäre stets gleich gefunden worden ist, — die kleinen Abweichungen liegen entweder an Versuchsfehlern oder sind zu gering, um uns hier zu interessieren, — so möchte man fast irre werden, ob wirklich dem Sauerstoff die kosmetische Bedeutung oder gar nur ein Teil derselben zuzumessen ist, die man ihm für gewöhnlich zollt.

Ich möchte irgendwelche Bedenken jedoch nicht gelten lassen. Meiner Meinung nach ist allerdings der in der Luft enthaltene, molekulare Sauerstoff überall von der gleichen, untergeordneten Bedeutung und lediglich für die Atmung mit Hilfe der Sauerstoffüberträger des Blutes bestimmt und benutzbar; die Unterschiede der verschiedenen Luftsorten aber auf unseren Gesamtorganismus, die wir in tausendjähriger Erfahrung kennen gelernt haben, beruhen auf dem geringeren oder größeren Gehalt an aktivem Sauerstoff, möge man ihn sich als atomistischen Sauerstoff, als aus Wasserstoffsuperoxyd naszierenden, aktiven Sauerstoff oder gar als Ozon denken.

Der Zusatz „ozonreich“ zur Luft der Badeorte und Sommerfrischen ist nicht ohne weiteres von den Hand zu weisen, wenn wir unter Ozon lediglich die in der Luft vorhandenen Sauerstoffmengen aktiver Form verstehen wollen. In diesem Sinne sollte man auch ruhig bei dem einmal so eingeführten Ausdruck „ozonreich“ bleiben. Es zeugt durchaus nicht von großer wissenschaftlicher Befähigung, und es sollte speziell in für Laien bestimmten Werken vermieden werden, daß man ein Problem als gelöst hinstellt, das noch nicht gelöst ist. Bis heute ist aber noch nicht einwandfrei bewiesen, welchen Körpern in der Luft die so vielfach beobachteten

stark oxydierenden Eigenschaften zuzuschreiben sind. So sind z. B. die im Kosmos¹⁾ gemachten Ausführungen von Hanns Fischer, der die ganze Aktivität der Luft dem Wasserstoffsuperoxyd zuschreibt und danach von einer „ozonreichen“ Luft nichts wissen will, zwar an und für sich bis jetzt kaum widerlegbar, aber doch für den Laien irreführend. Sie schießen in jedem Falle weit über die bestehenden Tatsachen und die herrschende Erkenntnis hinaus.

Zunächst ist es wissenschaftlich durchaus bewiesen, daß die Luft in der Regel einen Ozongehalt von etwa 0,0003 mg im Kubikmeter enthält, und daß dieser Prozentsatz an Ozon in den höheren Regionen noch beträchtlich zunimmt. Fabry und Buisson²⁾ berechnen die Ozonehöhe der über der Erde ruhenden Atmosphäre mit Hilfe der Absorption des Sonnenlichtes auf 5 mm. In den Städten, in Industriegebieten, in bewohnten Räumen usw. sinkt der oben angegebene Gehalt natürlich ganz bedeutend. Aber wenn die Ozonmenge auch relativ äußerst gering ist, so ist die von einem Menschen im Laufe des Tages eingeatmete Luft andererseits groß genug, um doch zu einem gewissen Einfluß des Ozons führen zu können. Ebenso wie auf die Dauer minimale, dem Körper aber regelmäßig zugeführte Mengen starkwirkender Arzneimittel bedeutende Folgen auslösen, kann man prinzipiell auch den ständig eingeatmeten Spuren an aktivem Sauerstoff eine Wirkung nicht ohne weiteres absprechen.

Außer dem Ozon enthält die Luft aber auch Wasserstoffsuperoxyd. Eine quantitative Trennung und Bestimmung desselben von und neben dem Ozon in der Atmosphäre ist bisher nicht einwandfrei durchgeführt worden. Wir wissen aber, daß alle Orte, an denen große Mengen Wasser verdunsten, eine ergiebige Quelle zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bilden. Hier ist auch der Schlüssel zur Erklärung der Rasenbleiche, der besonderen Eigenschaften der Luft der an der See oder an Binnengewässern liegenden Ortschaften und vielleicht auch der jedem bekannte, ermüdende Einfluß der Regenschauer im Frühjahr zu suchen. Diese geben bei dem schnellen Wechsel mit Sonnenschein, der eine ständige Verdunstung zur Folge hat, Gelegenheit zur Bildung großer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Bei der leichteren Zersetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds ist es natürlich, daß auch von ihm in den großen Städten und in den Industriegebieten mit ihren vielen Ausdünstungen nicht viel zu merken ist. Es ist darauf hingewiesen worden, daß nach den neueren Untersuchungen, besonders von Franz Fischer und Wolf³⁾ oder von Rothmund und Burgstaller⁴⁾, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander nicht existenzfähig sind, sondern sich gemäß der Gleichung:



gegenseitig zersetzen. Diese Reaktion verläuft aber nur in hohen Konzentrationen quantitativ. Ich habe an anderer Stelle⁵⁾ bereits darauf hingewiesen, daß diese gegenseitige Zersetzung bei niedrigen Konzentrationen äußerst langsam vor sich geht, infolgedessen durchaus nicht die Gegenwart von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd einzeln oder nebeneinander in der Atmosphäre ausschließt; berücksichtigen wir dies bei der Beurteilung des Ozongehaltes der Luft, bedenken wir ferner, daß bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds der Luft ebenfalls sich aktiver Sauerstoff und sogar wieder kleine Mengen Ozon bilden können, so ist

¹⁾ Kosmos 1918, 19.

²⁾ C. r. 156, 782 (1913); C. 1913 I, 1490.

³⁾ B. 44, 2956 (1911); C. 1911 II, 1674.

⁴⁾ M. 38, 295 (1917); C. 1918 I, 507.

⁵⁾ Fonrobert, Das Ozon, Ferdinand Enke, Stuttgart 1916, S. 97.

es durchaus berechtigt, von einer ozonreichen Luft zu sprechen. Die wohl kaum angezweifelte Beobachtung vieler Balneologen, die sich ganz speziell mit dem Einfluß der aktiven Stoffe der Atmosphäre auf den menschlichen Organismus befassen und im besonderen die Bedeutung des Ozons zu ergründen suchen, und unter denen ich als besonders charakteristisches Beispiel diejenigen des einstmaligen Badearztes von Bad Kreuznach, Dr. Stabel¹⁾, anführe, haben m. E. durchaus ihre Berechtigung, wenn sie auch in ihren Schlußfolgerungen zu weit gehen, indem sie dem Ozon etwas zu viel Einwirkung zutrauen und nicht berücksichtigen, daß das Ozon nicht die einzige Form von aktivem Sauerstoff in der Luft darstellt.

Zu den Orten mit reicher Wasserverdunstung sind auch die Wälder zu zählen. Es ist besonders über den Ozongehalt der Wälder viel gestritten worden. Die einen Forscher glaubten, die Anwesenheit des Ozons in erhöhtem Maße bewiesen zu haben, von anderen wurde der Waldluft jeder Ozongehalt abgesprochen. Auch in diesem Falle wird die Wahrheit wohl in der Mitte liegen, wenn wir hier ebenfalls unter Ozon die Gegenwart von aktivem Sauerstoff in irgendeiner Form verstehen wollen. Bei den Nadelwäldern kommt ferner noch ein wichtiger Faktor hinzu. Der reiche Gehalt an ätherischen Ölen aus den Nadelhölzern, die uns die Luft des Fichten- und Kiefernwaldes so würzig erscheinen läßt, ist eine weitere Quelle aktiven Sauerstoffs. Alle ätherischen Öle gehören zu den sog. Sauerstoffüberträgern, d. h., sie sind fähig, den Sauerstoff zu aktivieren, ihn auf eine höhere Stufe der Reaktionsfähigkeit zu bringen. Da aber nun jeder aktive Sauerstoff ein hervorragendes Mittel zur Reinigung der Luft bildet, so liegt in dem würzigen Duft der Nadelwälder in der Tat ein hervorragender Einfluß auf die Güte der Atmosphäre. Es wird auch hier zukünftigen Arbeiten die Aufgabe zufallen, die analytischen Methoden soweit zu verbessern und zu vervollkommen, daß sie uns den exakten Beweis bringen von der Wirksamkeit der „ozonreichen“ Luft auf den Organismus und analytisches Material beibringen, in welchem Maße die drei in Betracht kommenden Stoffe, aktiver Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon, an der Wirkung beteiligt sind. Vorläufig ist es unter den heutigen Umständen ein Unding, wenn sich die Direktionen gewisser Badeorte in dem Ozongehalt ihrer Atmosphäre zu überbieten suchen und sogar mit konkreten Zahlen aufwarten.

In der Erkenntnis des hervorragenden Einflusses der ätherischen Öle speziell auf die Atmosphäre der Nadelwälder hat man versucht, künstlich „ozonreiche“ Luft in Zimmern und abgeschlossenen Räumen durch Zerstäuben oder Verbrennen von ätherischen Ölen oder von spirituösen Lösungen derselben zu erzeugen. Es würde auch hierbei zu weit gegangen sein, wollte man diesen Mitteln, die sich in unzähliger Menge zum Teil unter den verlockendsten Namen im Handel befinden, jede Wirkung absprechen. Nach den Erfahrungen z. B., die man mit Terpenen, Harzen, Firnissen usw. in der Photographie gemacht hat, wo man Lichteinflüsse auf der Platte durch das vermittle dieser Stoffe gebildete Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen vermochte, Einflüsse, wie sie lediglich durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen können²⁾, ist an der Bildung aktiven Sauerstoffs durch die angegebenen Körper kaum noch zu zweifeln. Wenn es auch bei der großen Menge oxydabler Stoffe in der zu reinigenden Luft bei der Anwendung der luftverbessernden Mittel nie zu einer Bildung von Ozon kommen wird, so wird doch bis zu einem gewissen Grade eine Auffrischung der Luft erreicht und damit der Zweck der Mittel sicherlich erfüllt. Auf die Reinigung der Luft in großem Maßstabe durch künstlich zugeführtes Ozon werde ich weiter unten bei der Luftdesinfektion zu sprechen kommen.

¹⁾ Das Ozon, Kreuznach 1883.

²⁾ Vgl. z. B. Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1916, Heft 43; Z. Ang. 30 II, 23 (1917).

Ganz kurz möchte ich noch die Inhalationen mit reinem Sauerstoff erwähnen; sie gehören größtenteils nicht mehr zur Kosmetik im engeren Sinne, sondern sind schon ein medizinisches Mittel zu nennen. Abgesehen von Sauerstoffinhalationen nach Gas- und Rauchvergiftungen¹⁾, bei denen in großen Mengen zugeführter Sauerstoff durch Fortspülung der das Leben und die Gesundheit unterbindenden Gase die Funktionen der Lunge wieder in das rechte Geleise leitet, haben sie sich außerordentlich auch bei hochgradiger Anämie und bei schweren Pneumonien bewährt. Besonders bei gleichzeitiger Eisenbehandlung hat man gute Erfolge erzielt. Nach Hill und Flack²⁾ sollen Sauerstoffinhalationen eine Erleichterung der Muskelarbeit bedingen, eine Erfahrung, die besonders von Sportsleuten bestätigt wird. Die oben angegebenen Zahlen über die Gleichgültigkeit des menschlichen Organismus gegenüber Erhöhung und Verminderung des Sauerstoffgehaltes der Luft sind natürlich nicht so kraß zu fassen, als ob eine beträchtliche Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf den Menschen bei dauernder Einwirkung ganz ohne jeden Einfluß sei. Nach Rosenthal³⁾ wird bei erhöhter Sauerstoffzufuhr auf die Dauer vom Organismus mehr Sauerstoff aufgenommen, als der Kohlendioxydabgabe und der Wärmeerhöhung entspricht. Dieser Überschuß an Sauerstoff wird anscheinend im Gewebeprotoplasma intrazellulär aufgespeichert, da auch das Hämoglobin nicht fähig ist, so große Mengen zurückzuhalten.

Der zu Inhalationen benutzte Sauerstoff wird in der Hauptsache technisch dargestellt und in Bomben in den Handel gebracht. Es gibt aber auch eine ganze Anzahl von Präparaten, die es jedermann gestatten sollen, im Hause Sauerstoffinhalationen vorzunehmen. Sie alle bestehen aus irgendwelchen Peroxyden oder Persalzen, aus denen durch geeignete Mittel Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Über den Chemismus dieser Mittel ist nichts mehr hinzuzufügen, da er bei der Gewinnung des Sauerstoffs in der Kosmetik ausführlich behandelt wurde. Jedoch möchte ich auch bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß bisher nie ein rechter Unterschied gemacht worden ist zwischen der Anwendung von fertig vorliegendem, gasförmigem Sauerstoff aus Bomben und solchem, der frisch bereitet wurde, wenigstens habe ich zwar Bemerkungen in Prospekten der Fabrikanten, aber keine wissenschaftlichen Arbeiten darüber gefunden. Wenn aber naszierender Sauerstoff zur Bildung von aktivem Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd oder gar Ozon Veranlassung gibt, wäre es — selbst bei der leichten Zersetzlichkeit dieser Stoffe — immerhin denkbar, daß minimale Mengen bis zur Inhalation des Gases erhalten bleiben und besondere Wirkungen auslösen. In bestimmten Fällen würde es dann trotz der Bequemlichkeit der Anwendung von Bombensauerstoff vorzuziehen sein, den Sauerstoff zu Inhalationen frisch zu bereiten.

b) Der Sauerstoff zu Bädern.

Eine beachtenswerte Bedeutung hat die Sauerstoffinhalation in Kombination mit den Sauerstoffbädern gewonnen.

Der Gebrauch des Sauerstoffbades ist nicht neueren Datums. Die großen Erfolge einerseits, die man sich von jeder Sauerstoffbehandlung versprach, andererseits der Nachteil der natürlichen Kohlensäurebäder, durch die über ihnen lagernde Schicht von Kohlendioxyd oft schlecht vertragen zu werden und zu Störungen der Atemtechnik Anlaß zu geben, ließen schon vor langer Zeit den Gedanken aufkommen, die Kohlensäure der an und für sich beliebten Gasbäder durch Sauerstoff zu ersetzen. Bei der großen Anzahl der für Bäder in Betracht kommenden natürlichen, kohlensäurehaltigen Quellen, denen keine einzige mit einem Gehalt an gasförmigem Sauerstoff entgegengestellt werden konnte, stieß die Einführung der Sauerstoffbäder naturgemäß auf erhebliche Schwierigkeiten, zumal sie zunächst offenbare Mißstände zeigten. Es lag vor allen Dingen an dem geringen Lösungsvermögen des Wassers für Sauerstoff, daß die durch Einleiten von gasförmigem Sauerstoff in Wasser bereiteten Bäder mehr oder weniger illusorisch waren. Denn es ist leicht verständlich, daß man durch einfaches Durchleiten von Sauerstoff durch Wasser, mochte es auch aus noch so kleinen, den Sauerstoff in feinste Gasperlen versprühenden Öffnungen geschehen, niemals eine solche Verteilung des Gases würde erzeugen können, wie man sie bei der Kohlensäure mühelos erhielt,

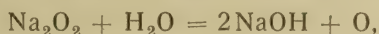
¹⁾ Vgl. z. B. Brat im Handbuch der Sauerstofftherapie von Michaelis, Ch. Z. 31 R. 305 (1907).

²⁾ J. Phys. 40, 347 (1910); C. 1910 II, 1547.

³⁾ Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann), Physiol. Abt. 1902, 167 und 278; C. 1902 I, 1337 und 1903 I, 182.

die infolge ihres großen Lösungsvermögens in Wasser sich langsam an allen Stellen des Bades gleichmäßig in feinsten Bläschen aus dem Wasser heraus entwickelt. Und gerade auf diese feinste Verteilung kommt es bei allen Gasbädern an. Man versuchte zwar durch besondere Apparate diese feine Verteilung auch mit Sauerstoff zu erreichen¹⁾, jedoch ohne nennenswerten Erfolg. So erklärt es sich, daß, abgesehen von dem Vorteil der Sauerstoffinhalation, die Sauerstoffbäder den natürlichen und künstlichen Kohlensäurebädern keine nennenswerte Konkurrenz zu machen vermochten.

Erst durch den Vorschlag von Sarason, nicht gasförmigen Sauerstoff durch das Badewasser zu leiten, sondern den Sauerstoff aus dem Wasser heraus aus geeigneten Materialien zu entwickeln, wurden die Sauerstoffbäder nach und nach zu einer Vollkommenheit gebracht, in der sie einen Vergleich mit den Kohlensäurebädern wohl aushalten. Das zunächst benutzte Natriumsuperoxyd führte allerdings nicht zum Ziel. Es entwickelt zwar mit Wasser stürmisch Sauerstoff:

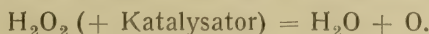


aber die Reaktion ist nicht ungefährlich, auch wenn man das Natriumsuperoxyd durch Zusatz von Natriumbikarbonat²⁾ oder Verschmelzen mit Salpeter etwas harmloser gestaltet. Hinzu kommt die begrenzte Haltbarkeit und die Ätzwirkung des Präparates. Dagegen haben wir in dem von Tanatar³⁾ entdeckten Natriumperborat ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Darstellung größerer Mengen Sauerstoff in statu nascendi. Diese Verbindung, bzw. die Verwandten derselben, spielen daher bei der Chemie der Sauerstoffbäder eine hervorragende Rolle.

Natriumperborat liefert zunächst beim Auflösen in Wasser Wasserstoffsuperoxyd:



Dieses wird seinerseits durch irgendein Mittel katalytisch zersetzt:



Eine direkte Entwicklung von Sauerstoff aus Perborat ist nicht anzunehmen.

Als Katalysator wurden von Sarason⁴⁾ zunächst Saccharate des Eisens oder anderer Metalle vorgeschlagen. Da diese aber in reiner Form nur schwer wasserlöslich sind, so mußten außerdem kleine Mengen von Alkalien dem Badewasser zugesetzt werden, um eine regelmäßige Gasentwicklung zu erreichen. Sarason⁵⁾ empfahl deshalb Mangansalze, speziell Manganoborat. Diese Körper hatten aber als Katalysatoren den großen Nachteil, daß sie durch Abscheidung von Mangansuperoxyd in Form eines äußerst feinen, braunen Schlammes nicht nur die Badewannen unangenehm verschmutzten, sondern auch für den Badenden ein zweites Reinigungsbad notwendig machten.

Es war deshalb ein bedeutsamer Erfolg, als Zucker⁶⁾ vorschlug, an Stelle der anorganischen Salze organische Fermente oder Enzyme als Katalysatoren zu benutzen. Solche Stoffe, wie die sog. Oxydasen, die in unserem Organismus oder dem der Tiere und Pflanzen eine bedeutende Rolle bei der Sauerstoffübertragung oder dem Stoffwechsel überhaupt spielen, wirken auf Perborat bereits

¹⁾ Vgl. z. B. aus neuester Zeit: Dittmann, DRP. 289831 (19. 10. 1913); Ch. Z. 40 R. 71 (1916).

²⁾ Vgl. z. B. P. Ztg. 54, 397 (1909); C. 1909 II, 1584; Österr. Pat. Anm. 2826—07; Ch. Z. 33 R. 518 (1909).

³⁾ s. o.

⁴⁾ DRP. 179181 (12. 2. 1905); Ch. Z. 31 R. 6 (1907).

⁵⁾ DRP. 185331 (19. 12. 1905); C. 1907 II, 1036.

⁶⁾ Z. Ang. 22, 1981 (1909); C. 1909 II, 1817.

in einer Verdünnung von 1 : 100 000 ein; in stärkerer Konzentration ist ihre Wirkung stets bedeutend stürmischer, als sie Manganborat zeigt. Sie sind in ihrer Anwendung entschieden sauberer, da sie keinerlei Schlamm abscheiden.

Die als billigsten in Betracht kommenden Stoffe, wie Blut, Fibrin und dgl., wurden daher von Max Elb¹⁾ als Katalysatoren für die mit Natriumperborat versetzten Bäder in den Handel gebracht. Der praktischen Verwendbarkeit wegen füllte man diese Katalysatoren in kleine, durchlässige Beutel.

Trotz dieses an und für sich einfachen und brauchbaren Verfahrens finden wir in der Folgezeit, bis heute noch, anorganische und organische Katalysatoren im bunten Wechsel nebeneinander. Auf der einen Seite gewannen die anorganischen Stoffe an Wert, da man es erreichte, ihre Nachteile fast ganz auszumerzen, auf der anderen Seite war es wohl ein rein ästhetisches Gefühl, das manche abhielt, sich in einem mit Blut oder dgl. versetzten Wasser zu baden.

Neben dem zuletzt genannten Patent läßt sich die Firma Max Elb selbst zu gleicher Zeit halb-anorganische Katalysatoren sichern. Zunächst²⁾ schlägt sie kolloidale Eisenverbindungen vor, besonders solche mit Eiweiß. Da derartige Stoffe die Viskosität des Bades bedeutend erhöhen, so wird der Auftrieb der Gasblasen verlangsamt und eine gewisse Schaumbildung begünstigt.

Außerdem findet sie³⁾ heraus, daß die Bildung des Manganschlammes bei Anwendung organischer Mangansalze vermieden werden kann, wenn man gleichzeitig die den Salzen entsprechende freie Säure zusetzt, also z. B. weinsaures Mangan und Weinsäure zusammen als Katalysatoren verwendet. Durch die überschüssige Säure wird der Abscheidung von Mangansuperoxyd entgegengearbeitet. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß freie Säuren eine negativ-katalytische Einwirkung auf Wasserstoffsuperoxyd ausüben und demnach das Klarbleiben der Bäder nur auf Kosten von Sauerstoff erzielt werden kann.

Die Fermente, bzw. das Blut werden ebenfalls von der Firma Max Elb⁴⁾ durch flüssiges Hämoglobin zu ersetzen versucht. Dort, wo noch weitere trockene Katalysatoren, besonders Enzyme verwandt werden, wird der schweren Benetzbarkeit dieser Katalysatoren dadurch abgeholfen⁵⁾, daß man sie in besonders porösen Umhüllungen in das Badewasser bringt, in dem man sie nun wie einen Schwamm benetzen und auspressen kann.

Von der Firma L. Elkan wurde festgestellt, daß den tierischen Fermenten die Bestandteile der Moore gleichzusetzen sind. Man kann daher entweder durch Verwendung von Moorbrei⁶⁾, der in plastischer Form verwandt wird, örtlich lebhafte Sauerstofferzeugung hervorrufen, oder durch Verwendung größerer Mengen Moorbreies oder auch von Moorwasser⁷⁾ und anderen Moorpräparaten die Wirkung der Moorbäder mit der der Sauerstoffbäder verknüpfen, besonders durch die Erleichterung der Atmung die Moorbäder erträglicher machen. Durch die Moorsubstanzen wird natürlich auch die Viskosität wieder erhöht und die Schaumbildung günstig beeinflußt.

Um speziell diese Wirkung zu erreichen, hat Sarason auch vorgeschlagen, dem Badewasser Saponin⁸⁾ oder, da dieses durch seine Giftigkeit gewisse Bedenken erregte, Glycyrrhizin⁹⁾ oder einen analogen Stoff hinzuzufügen.

¹⁾ DRP. 216311 (27. 10. 1908); Ch. Z. 34 R. 2 (1910).

²⁾ DRP. 223449 (27. 10. 1908); Z. Ang. 23, 2144 (1910).

³⁾ DRP. 244783 (17. 11. 1908); C. 1912 I, 1067.

⁴⁾ DRP. 237814 (21. 1. 1909); C. 1911 II, 922.

⁵⁾ Max Elb, DRP. 235462 (21. 1. 1909); Ch. Z. 35 R. 355 (1911).

⁶⁾ DRP. 224850 (11. 6. 1909); C. 1910 II, 706.

⁷⁾ DRP. 226250 (8. 1. 1910); C. 1910 II, 1261.

⁸⁾ DRP. 219378 (25. 7. 1909); Z. Ang. 23, 949 (1910).

⁹⁾ DRP. 225844 (14. 10. 1909); Z. Ang. 23, 2230 (1910).

Wir haben oben gesehen, daß man versuchte, durch Zusatz freier Säuren die Schlammabscheidung bei Anwendung von Mangansalzen zu verhindern, ich habe aber gleichzeitig auf den negativ katalytischen Einfluß dieser Säuren hingewiesen.

Dieser wird von der Firma L. Elkan Erben¹⁾ dadurch vermieden, daß sie die wasserstoffsuperoxydhaltigen Badeflüssigkeiten von neutraler oder alkalischer Reaktion mit einem Gemisch eines löslichen Mangansalzes und einer wasserlöslichen, organischen Säure oder Salzen derartiger Säuren unter Aufrechterhaltung der neutralen oder alkalischen Reaktion versetzen. Es werden z. B. 300 g Natriumperborat in 250 l Wasser gelöst und mit einem Gemisch von 4 g Mangansulfat und 11 g Natriumtartrat versetzt. Die Sauerstoffentwicklung ist sofort sehr heftig und hält etwa 30 Minuten lang an. Eine Abscheidung von Mangandioxyd, die unter diesen Bedingungen nicht zu verhindern ist, tritt erst so langsam ein, daß sie praktisch nicht störend wirkt. Auch durch Anwendung von unlöslichen oder schwerlöslichen Mangansalzen²⁾, z. B. Manganotartrat, soll das Mangandioxyd nur in feinsten Pünktchen auftreten, die Sauerstoffentwicklung außerdem eine langsame und gleichmäßige sein. Die schwerlöslichen Salze dienen gleichzeitig als mechanisches Mittel zur Aufhebung des Übersättigungszustandes und zur Hervorbringung eines kräftigen Moussierens.

Man kann sogar noch weiter gehen und überhaupt nur schwer- oder unlösliche Pulver anwenden, die an sich wenig oder gar nicht katalytisch wirksam sind, indem man sie in Gemeinschaft mit katalytisch wirksamen Stoffen verwendet³⁾. Man erzeugt mit solchen Gemischen eine vollständige und gleichmäßige Entgasung der Bäder mit relativ geringen Pulvermengen.

Eine gleichmäßige Sauerstoffentwicklung und die Vermeidung des Manganschlammes wird nach einer Patentanmeldung der Chemischen Fabrik von Heyden⁴⁾ auch dadurch erreicht, daß man die als Katalysatoren angewendeten schweren Metallsalze mit Glyzerin oder anderen drei- und mehrwertigen Alkoholen der Fettreihe und Gummi arabicum oder einer anderen Gummiart gemischt benutzt. Offenbar spielen bei diesen Zusätzen kolloidchemische Vorgänge eine Rolle.

Eine Regelung und gleichzeitige Steigerung der Sauerstoffentwicklung wird auch von der Firma L. Elkan Erben⁵⁾ dadurch erreicht, daß den anorganischen oder organischen Katalysatoren freies Jod oder Jodkalium zugesetzt wird. Der aktive Sauerstoff des Perborats wird nach diesem Verfahren innerhalb 20' bis auf 3,8% entbunden.

Zusammen mit Jodverbindungen lassen sich auch andere, sonst wenig verwendete Katalysatoren anwenden. Michel⁶⁾ läßt ganz allgemein Verbindungen der Elemente der Chromgruppe, also des Molybdäns, Wolframs, Urans, Vanadiums und Chroms, auf die Persauerstoffverbindung in Gegenwart einer in der Lösung jonisierten Jodverbindung einwirken und erzielt unter geeigneten Bedingungen eine ganz bedeutende Erhöhung der Sauerstoffentbindung.

Eigenartig ist der von der Firma L. Elkan Erben⁷⁾ vorgeschlagene Zusatz von Tannin oder tanninhalten Stoffen als Katalysator deshalb, da wir an anderer Stelle ein Verfahren zum Haltbarmachen von Wasserstoffsuperoxyd durch diese Stoffe besprochen haben.

¹⁾ DRP. 301445 (29. 9. 1909); C. 1918 I, 55.

²⁾ L. Elkan Erben, DRP. 274335 (16. 10. 1909); C. 1914 I, 2128.

³⁾ L. Elkan Erben, DRP. 245702 (23. 10. 1909); Z. Ang. 25, 970 (1912).

⁴⁾ DRP. Anm. C. 18459 (29. 10. 1909); Z. Ang. 23, 949 (1910).

⁵⁾ DRP. 230175 (14. 12. 1909); C. 1911 I, 443.

⁶⁾ DRP. 269852 (26. 10. 1912); C. 1914 I, 722.

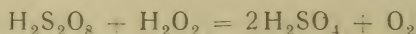
⁷⁾ DRP. 235619 (9. 1. 1910); Z. Ang. 24, 1433 (1911).

Einen neuen Weg zur Darstellung von Sauerstoffbädern unter Verwendung von Permanganaten schlägt Bräunlich¹⁾ ein. Man trägt in die mit einer organischen Säure, z. B. Ameisensäure, neutralisierte Persalz- oder Peroxydlösung Tabletten ein, die in etwa äquivalenter Menge aus Permanganat und einem sauren Bestandteil, wie Alkalibisulfit oder Borsäure, bestehen. Diese liefern die nötige Säure, ohne das Badewasser selbst sauer werden zu lassen.

Es ist aber durchaus nicht unbedingt die Aufrechterhaltung der sauren Reaktion notwendig. Auch in alkalischer Lösung setzt sich das Natriumperborat mit äquivalenten Mengen Permanganat um²⁾. Der Sauerstoff wird aber sehr stürmisch abgegeben, so daß das Verfahren eher zu Inhalationszwecken als für Bäder Verwendung finden kann.

Statt der Permanganate benutzt Hahn³⁾ auch Persulfate. Diese zersetzen Wasserstoffsuperoxydlösungen für gewöhnlich erst in der Siedehitze unter quantitativer Abgabe des aktiven Sauerstoffs. Durch Anwendung geeigneter Katalysatoren, zu denen z. B. alle Metalle gehören, die in mehreren Oxydationsstufen auftreten, verläuft die Reaktion aber auch schon bei niedrigeren Temperaturen, wie sie beim Baden in Betracht kommen.

Ein solches Gemisch aus Natriumperborat, Alkalipersulfat und den als Katalysatoren üblichen Mangansalzen kommt auch in Tabletten- oder Brikkettform von der Staßfurter Chemischen Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg⁴⁾ in den Handel. Der Vorteil solcher Mischungen liegt einmal in der höheren Abgabe aktiven Sauerstoffs, der nicht nur dem Wasserstoffsuperoxyd, sondern auch z. T. gemäß der Gleichung:



dem Persulfat entstammt, andererseits auch in der Möglichkeit, so geringe Mengen Mangansalz anzuwenden, daß die Ausscheidung von Manganschlämml nicht eintritt. Da bei diesen Zersetzungen Säure frei wird, so kann man durch Zusatz von Carbonaten oder durch Verwendung von Perkarbonaten statt der Persulfate gemischte Sauerstoff-Kohlensäurebäder erzeugen. Nach der Patentbeschreibung soll jedoch das zugesetzte Persulfat kaum zersetzt werden. Es soll überhaupt unmittelbar an den Tabletten sich Sauerstoff entwickeln und nicht erst Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden. Die Tabletten sind daher auch im Kippschen Apparat zur Sauerstoffherzeugung oder zur lokalen, intensiven Sauerstoffbehandlung brauchbar. Schließlich sind noch einige mechanische Verbesserungen oder Änderungen bekannter Verfahren zu erwähnen.

Schalenkamp⁵⁾ erhöht die Haltbarkeit organischer Fermentkatalysatoren, von denen er besonders die der Bauchspeicheldrüse verwendet, durch Mischen und gemeinsames, vorsichtiges Eindampfen mit anorganischen oder organischen Stoffen, wie z. B. Natriumsalzen, Borsäure und deren Salzen, weinsauren Salzen, Zucker u. a. m.

Er⁶⁾ schlägt auch als neuen Katalysator Mandelkleie, die Placenta amygdalarum der Apotheken, vor, und zwar allein oder in Gemisch mit Manganverbindungen und anderen Stoffen. Infolge der plastischen Beschaffenheit der Mandelkleie lassen sich Schaumprodukte bilden, die wie eine Salbe aufgetragen werden können.

¹⁾ DRP. 248893 (11. 12. 1910); C. 1912 II, 305.

²⁾ Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk, DRP. 257535 (8. 6. 1911); C. 1913 I, 1249.

³⁾ DRP. 284003 (11. 7. 1913); C. 1915 I, 1103.

⁴⁾ DRP. 296312 (3. 6. 1914); C. 1917 I, 460.

⁵⁾ DRP. 258880 (7. 1. 1910); Z. Ang. 26 II, 298 (1913).

⁶⁾ DRP. 277339 (22. 11. 1912); C. 1914 II, 599.

Rein mechanisch wirkt auch der Zusatz von Zellpech¹⁾ zum Badewasser bei Sauerstoff- und anderen Bädern. Es soll vor allen Dingen die Benetzung der menschlichen Haut beschleunigen und dadurch den Austausch der im Badewasser befindlichen Stoffe einerseits und denen der Körpergewebe andererseits vermitteln.

Von Müller²⁾ ist angeregt worden, statt der bisher stets verwendeten pulverförmigen Katalysatoren diese an feste oder undurchdringliche Stoffe gebunden, an bestimmte Stellen des Wassers oder der Badewannen zu bringen, um dadurch die Sauerstoffentwicklung weniger stürmisch zu machen und Perborat zu sparen. Es scheint mir aber zur Bildung möglichst kleiner Gasbläschen wesentlich zu sein, daß diese durch den im ganzen Badewasser verteilten Katalysator allenthalben sich entwickeln.

Ehe wir nach der Durchsicht der aneinander gereihten Beschreibungen der vorhandenen Verfahren uns ein Urteil zu bilden suchen über den Wert der einzelnen Methoden und über den Wert und Stand der Sauerstoffbäder überhaupt, müssen wir erst einmal festlegen, welche Anforderungen an ein gutes Sauerstoffbad zu stellen sind.

Bei voller Würdigung der in Betracht kommenden Faktoren kann man für Sauerstoffbäder folgende vier Leitsätze aufstellen:

1. Die gesamte, aus einer bestimmten Menge des Präparates entwickelte Sauerstoffmenge soll möglichst groß sein.
2. Die Sauerstoffentwicklung soll nicht zu stürmisch vor sich gehen, sondern sich möglichst gleichmäßig auf die Dauer des Bades verteilen. Als Durchschnittsdauer eines Bades sind 20—30 Minuten anzunehmen.
3. Alle angewandten Chemikalien, sowie die Reaktionsprodukte sollen möglichst unschädlich und frei von Nebenwirkungen sein.
4. Die gebrauchsfertigen Packungen der Präparate sollen möglichst lange haltbar sein.

Was zunächst die Gesamtmenge Sauerstoff anbetrifft, so ist diese naturgemäß durch die Konstitution der angewendeten Sauerstoffsalze bedingt und begrenzt. Von dem hier fast ausschließlich in Betracht kommenden Natriumperborat liefert 1 kg wasserfreies Präparat 195,1 g oder 136,5 l Sauerstoff. Da man im allgemeinen rechnet, daß 20 l Sauerstoff für ein Bad genügen, so müßte man mindestens 150 g Natriumperborat zur Zersetzung bringen, eine Menge, die durchaus der Praxis entspricht und praktisch leicht verwendbar ist. Da wir im vorhergehenden genügend Katalysatoren kennen gelernt haben, die praktisch quantitativ den im Perborat enthaltenen aktiven Sauerstoff abspalten, so ist die notwendige Menge Sauerstoff bei der Anwendung zu Bädern sicher gewährleistet. Der Zusatz von Persulfaten, Permanganaten usw. ist vom rein praktischen Zustand, der möglichst geringe Substanzmengen verlangt, nicht vorteilhaft, da z. B. 1 kg Natriumpersulfat nur 67,2 g = 47 l Sauerstoff freigibt, also prozentual bedeutend weniger als Perborat. Aus anderen Gründen mag der Zusatz jedoch berechtigt sein.

Es liegt nämlich klar zutage, daß es absolut nicht nur auf die gesamte, entwickelte Sauerstoffmenge ankommt. Alle stürmisch verlaufenden Reaktionen haben für Bäder kein Interesse; einmal entweicht der entstehende Sauerstoff zu schnell, wenn die Blasen zu groß sind, haftet auch nicht an der Haut, außerdem aber hält die Sauerstoffentwicklung nicht so lange an, wie das Bad normalerweise dauert. Es ist daher von Leitholf³⁾ durchaus berechtigt, wenn er die Untersuchungsmetho-

¹⁾ L. Elkan Erben, DRP. 297268 (5. 9. 1913); Ch. Z. 41 R. 150 (1917).

²⁾ Z. Ang. 23, 1849 (1910).

³⁾ Ap. Ztg. 27, 878 (1912); C. 1912 II, 1992.

den von Stephan¹⁾ noch weiter vervollständigt und außer der Bestimmung der Gesamtmenge des entwickelten Sauerstoffs eine Bestimmung der nach 2, 5, 10, 15 und 20 Minuten entwickelten Teilmengen fordert. Er findet im Gegensatz zu Stephan, daß Hämatogen als Katalysator weniger empfehlenswert ist als Manganborat. Ohne auf den Streit dieser beiden Interessenten näher einzugehen, möchte ich doch anregen, alle im Handel befindlichen Präparate zur Sauerstoffbäderherstellung einmal systematisch zu untersuchen. Man würde dann jedenfalls bald die besten Produkte festlegen können. Es gibt sicherlich ausgezeichnete Präparate, bei denen der Katalysator so gewählt ist, daß die Sauerstoffentwicklung sich fast gleichmäßig über etwa $\frac{1}{2}$ Stunde verteilt. Es scheint mir persönlich einleuchtend, daß die dem lebenden Organismus entnommenen Präparate bei der gleichmäßigen Sauerstoffentwicklung den Vorzug verdienen. Da sie heute auch in einer Form in den Handel gebracht werden, die nichts mehr von ihrer Herkunft erkennen läßt, wie z. B. das Hepin²⁾, eine von den Beringwerken hergestellte Leberkatalase, so ist vom rein ästhetischen Standpunkt gegen ein solches Sauerstoffbad kaum noch etwas anzuführen.

Durch die Verwendung solcher organischen Substanzen, von denen z. B. von dem erwähnten Hepin nur 10 g für ein Vollbad verwendet zu werden brauchen, wird auch gleich dem dritten Anspruch an die Güte eines Sauerstoffbades Genüge geleistet, da solche geringen Mengen zugesetzter Fremdkörper kaum schädliche Wirkungen auf den Organismus ausüben werden. Es ist dagegen vom chemischen Standpunkt aus auch gegen alle anderen vorgeschlagenen Katalysatoren kaum etwas zu sagen. Abgesehen davon, daß nach Möglichkeit sowohl Säuren, wie auch Alkalien, selbst in kleinen Mengen, möglichst vermieden werden sollen, wäre als einzige unangenehme Erscheinung nur das in vielen Fällen auftretende Mangandioxyd zu nennen. Denn wenn es auch durch Anwendung der oben beschriebenen Methoden gelungen ist, die Ausflockung des Mangansuperoxyds zu verhindern, so ist an der gelben Farbe solcher Bäder gleich ersichtlich, daß das Mangandioxyd in kolloidaler Form doch vorhanden ist. Nun hat man aber nach Rudolphi³⁾ festgestellt, daß gerade dieses kolloidale Mangansuperoxyd therapeutisch von großem Wert ist. Wir hätten demnach in den Mangansalzen kosmetisch direkt wertvolle Katalysatoren. Von anderer Seite ist nach Meßner⁴⁾ speziell das bei den Ozetbädern entstehende Mangandioxydhydrosol als wertvolles Mittel gegen Frost und Erfrierungen erkannt worden. Man bringt daher direkt kolloidales Mangansuperoxyd zur Verwendung bei Frost in den Handel, indem man das Präparat entweder mit ligninsulfonsaurem Alkali als Schutzkörper mischt, oder es in einem Firnis verwendet⁵⁾. Kolloidales Mangansuperoxydhydrat kommt auch unter dem Namen Oxynitrito (Zambeletti) in den Handel⁶⁾. Eigenartig ist, daß mit den Mangansalzkatalysatoren nur aus den Perboraten, nicht aus fertig vorgebildetem Wasserstoffsuperoxyd Mangansuperoxydhydrosol entsteht. Es scheint zur Bildung dieser feinsten Niederschlagsform auch das Wasserstoffsuperoxyd in statu nascendi vorhanden sein zu müssen. Auf Grund dieser Beobachtungen hat Sarason⁷⁾ vorgeschlagen, überhaupt von vornherein kolloidales Mangandioxyd zu verwenden, das er aus Kaliumpermanganat mit Kaseinnatrium und Natriumformiat darstellt. Es ist dadurch in der Tat eine feinste Verteilung des Katalysators gewährleistet.

¹⁾ Ap. Ztg. 27, 726 und 940 (1912); C. 1912 II, 1316; C. 1913 I, 129.

²⁾ Vgl. P. Ztg. 56, 940 (1911); C. 1912 I, 599.

³⁾ P. Ztg. 58, 278 (1913).

⁴⁾ Med. Klin. 12, 1260 (1916); Z. Ang. 30 I, 55 (1917).

⁵⁾ Frostalla von L. Elkan Erben, P. Ztg. 62, 638 (1917).

⁶⁾ B. Pharm. 24, 101 (1914); C. 1914 I, 1454.

⁷⁾ Engl. Patent 10066 (25. 4. 1910); Ch. Z. 35 R. 178 (1911).

Hier würde auch der Katalysator voll und ganz diesen Namen verdienen, da er weiter keine Veränderung erleiden kann, wie es bei den Mangansalzen mehr oder weniger der Fall ist.

Übersehen wir noch einmal die ganze Reihe der zu den Sauerstoffbädern verwendeten Materialien, so können wir sagen, daß bei geeigneter Zusammenstellung sowohl jede schädliche Wirkung ausgeschlossen, als auch jede unangenehme Nebenerscheinung vermieden werden kann.

Wir kämen damit zum letzten Anspruch, der die möglichst dauernde Haltbarkeit der in Packung befindlichen Bäderpräparate fordert. Auch hier ist die Möglichkeit der Erfüllung der Bedingung ohne weiteres zu bejahen. Einerseits wird das Natriumperborat, bzw. die anderen in Betracht kommenden Perverbindungen in solcher Reinheit gewonnen, daß sie sich in wasserdichter Verpackung und unvermischt mit anderen Präparaten dauernd halten. Andererseits sind die anorganischen Katalysatoren ohne weiteres ebenso haltbar. Nur bei den organischen Katalysatoren, besonders bei Fermenten und Enzymen, konnte eine Verminderung der Reaktionsfähigkeit konstatiert werden. Diese aber ist auch beseitigt worden. Entweder stellt man die Präparate, wie z. B. das bereits erwähnte Hepin, möglichst rein und damit haltbar dar, oder man nimmt haltbare Mischungen mit anorganischen und organischen Verbindungen. Ich erinnere dabei an das Verfahren von Schalenkamp oder an die Verwendung von Hämatogen.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß es der vereinten Arbeit von Wissenschaft und Technik wohl gelungen ist, künstliche Sauerstoffbäder in einer allen Ansprüchen Genüge leistenden Form in den Handel zu bringen.

Zum Schluß dieses Kapitels wäre jedoch noch die Frage aufzuwerfen, ob über die Anwendung, bzw. den Einfluß des Sauerstoffbades auf den menschlichen Organismus vom Standpunkt des Chemikers aus noch etwas zu sagen wäre. Das ist kaum der Fall. Die Wirkung der Sauerstoffbäder ist hauptsächlich eine mechanische. Die unzähligen, kleinen Bläschen setzen sich auf der Haut des menschlichen Körpers fest, erzeugen hierbei nach Winternitz¹⁾ eine rhythmische Kontraktion der oberflächlichsten Hautmuskeln, die wie ein Prickeln empfunden wird und eine „Gänsehaut“ erzeugt. Entgegen den Kohlensäurebädern tritt keine Veränderung der Blutfällung und daher keine Rotfärbung der Haut ein. Eine Aufnahme von Sauerstoff durch die Haut oder gar ein nur oberflächliches Eindringen der Badeflüssigkeit und Entwicklung des Sauerstoffs bereits innerhalb des Bereiches des lebenden Körpers scheint ausgeschlossen. Nach Tormal kann die Haut des Menschen überhaupt nur höchstens 5% seines ganzes Sauerstoffbedarfes aufnehmen. In Betracht kommt jedoch die größere Sauerstoffaufnahme des Badenden durch Atmung der über dem Bade stehenden, sauerstoffreicheren Luft. Dadurch werden die manchmal bei Kohlensäurebädern beobachteten Störungen der Atemtechnik nicht nur behoben, sondern die Bäder wirken auch für Herzkrankte oder bei starker Anämie sehr erfrischend und belebend²⁾. Einige Worte wären noch über die Aktivität des Sauerstoffs im Sauerstoffbad zu sagen, über die manchmal die unglaublichsten Angaben, speziell in der Reklame, gemacht werden. Da der menschliche Körper fast ausschließlich lediglich mit den bereits fertig gebildeten Gasblasen in Berührung kommt, so ist eine direkte Einwirkung von naszierendem Sauerstoff nicht möglich. Daß die Gasblasen mehr als minimale Spuren von Sauerstoff in irgendeinem aktiven Zustand enthalten, ist kaum anzunehmen. Die Luft über dem Sauerstoffbade ist völlig geruchlos. Ozon, das ev. vermutet werden könnte, ist m. M. nach deshalb

¹⁾ Blätter für klin. Hydroth. 1907, Nr. 1.

²⁾ Vgl. Schnutgen, Therapie der Gegenwart 1904, Nr. 4; Franze und Pöhlmann, Bkl. 1907, Nr. 20.

nicht anzunehmen, da es gegen die Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Katalysatoren ebenfalls äußerst empfindlich ist und in Berührung mit ihnen sich sofort zersetzt. Atomistischer Sauerstoff ist aber in den Gasblasen ebenfalls nicht mehr anzunehmen. Es bliebe demnach lediglich die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds als aktive Form des Sauerstoffs über. Da aber dieses bald zersetzt und die Haut zu wenig für Flüssigkeiten durchdringbar ist, so ist ein wesentlicher Einfluß auch von diesem Stoff nicht anzunehmen.

c) Der Sauerstoff in der Hautpflege.

Während wir nach den Erwägungen im vorigen Kapitel nicht glaubten, dem Sauerstoff eine besonders tiefgehende Wirkung auf die Haut des menschlichen Körpers bei seiner Anwendung im Sauerstoffbade zuschreiben zu müssen, sind unter ganz anderen Gesichtspunkten die weiteren bekannten, Sauerstoff abgebenden kosmetischen Hautpräparate zu betrachten, von denen ich vor allem die Hautbleichcremes hervorhebe. Die Sauerstoff abgebenden Seifen werde ich, da sie fast nur zu rein desinfizierenden Zwecken verwendet werden, bei den Desinfektionsmitteln berücksichtigen.

Alle Hautbleichcremes enthalten Wasserstoffsuperoxyd oder einen wasserstoffsuperoxydabspaltenden Stoff. Es ist selbstverständlich, daß die Verwendung von wäßrigen Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds nicht zu haltbaren Salben führen kann, selbst wenn man auch rein oxydationsbeständige Fette, wie z. B. reinste Vaseline als Salbengrundlage nimmt. Eine Verwendung von Ölen und echten Fetten ist von vornherein ausgeschlossen, da diese durch die Oxydation des Wasserstoffsuperoxyds sehr schnell ranzig werden würden und das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd schnell zur Zersetzung brächten. Man hat deshalb auch hier zu festen Wasserstoffsuperoxydpräparaten seine Zuflucht genommen und sowohl Peroxyde und Perborate, wie auch Harnstoffwasserstoffsuperoxyd als sauerstoffabgebende Mittel empfohlen. Die betreffenden Verbindungen sind unter den verschiedensten geschützten Namen im Handel, z. B. als Perhydrole (Zinkperhydrol usw.) oder Date (Magnodat, Borodat usw.) u. a. m. Werden diese Stoffe in flüssigkeitsfreien Salbengrundlagen angewendet, so ist mit einer guten Haltbarkeit zu rechnen. Zusätze von wasserhaltigen Stoffen, wie z. B. Glyzerin, sind unbedingt zu vermeiden. Statt Vaseline lassen sich ev. noch die schwer verseifbaren Salbengrundlagen, wie Wollfett und Kakaobutter verwenden. Von den Wasserstoffsuperoxydpräparaten haben sich am meisten Zinksuperoxyd und Harnstoffwasserstoffsuperoxyd bewährt.

Während ich bei den Sauerstoffbädern die Wirkung aktiven Sauerstoffs verneinen, zum mindesten sehr bezweifeln mußte, liegt hier der Fall anders durch die Verwendung von Fetten, die von der menschlichen Haut absorbiert werden. Es werden geringe Mengen des sauerstoffabspaltenden Stoffes mit den Fetten in die Haut eindringen, wo sie sich bei der ersten Berührung mit Feuchtigkeit zersetzen. Die Zersetzung wird noch durch den besonderen Umstand begünstigt, daß in den flüssigen Produkten der menschlichen Haut sich reichlich Stoffe finden, die Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zu zersetzen vermögen. In der Tat kommt daher diesen Salben eine bleichende Wirkung zu. Über die bei der Bleiche der Haut vor sich gehenden, chemischen Prozesse ist dagegen leider nichts zu sagen, da wir über die Konstitution der die dunklere Hautfarbe hervorrufenden Pigmentstoffe noch im Unklaren sind.

Kosmetisch fast noch wertvoller als diese Bleichkraft ist der günstige Einfluß sauerstoffabspaltender Salben auf die Heilung von Wunden. Abgesehen von der direkten Wasserstoffsuperoxydwundbehandlung, die uns ebenfalls im

Kapitel der Sauerstoffdesinfektionsmittel eingehend beschäftigt wird, sind Salben mit zugemischtem Wasserstoffsuperoxyd oder noch besser die z. B. unter dem Namen Peraquin-Salben¹⁾ bekannten Verreibungen von reinster Vaseline und Karbamidwasserstoffsuperoxyd mit größtem Erfolge bei der Wundbehandlung, auch im Felde²⁾, angewendet worden. Die Wirkung ist eine zweifache. Chemisch wirkt der entstehende aktive Sauerstoff sowohl desinfizierend wie auch heilungsbeschleunigend, physikalisch wirkt der chemisch nicht gebundene Sauerstoff durch Bildung von Schaum reinigend, indem er alle unsauberen Inhaltsstoffe der Wunden aus den verborgensten Rissen und Falten hervor- und hinwegschwemmt. Leider habe ich aber bisher keine Angaben über die Art und Färbung der Narben von mit Sauerstoff behandelten Wunden gefunden, ein Moment, das für die Kosmetik nicht außer acht zu lassen ist. Da an und für sich bereits Narben leichter heller gefärbt sind als ihre Umgebung, so wäre die Bleichwirkung der Sauerstoffwundsalben vom kosmetischen Standpunkte aus weniger zu begrüßen, wenn sie durch eine Bleichung der Wundränder die entstehenden Narben noch deutlicher hervortreten ließe.

Eine indirekte Anwendung findet der Sauerstoff nach Homeyer³⁾ zum Keimfreimachen von Wollfettpräparaten. Diese Präparate, die als Dermozon oder Lanolinum oxygenatum sterile in den Handel kommen, sind zwar nach den Untersuchungen Aufrechts tatsächlich keimfrei, enthalten aber natürlich nach der Darstellung keinen freien Sauerstoff mehr.

Dasselbe gilt von dem merkwürdigen, alten Präparate, dem Unguentum oxygenatum, für das Hager⁴⁾ folgende Vorschrift gibt: 100 g Schweineschmalz werden in einer Porzellanschale geschmolzen und mit 5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) tropfenweise versetzt. Das Erhitzen wird weiter fortgeführt, solange noch blaues Lackmuspapier gerötet wird. Mit Sauerstoff hat diese sogenannte „Sauerstoffsalbe“ nichts zu tun, wenn sie auch vielleicht durch Oxydation keimfrei geworden ist. Ob die Eigenschaften des Schweinefettes durch diese Behandlung gerade kosmetisch bessere werden, lasse ich dahingestellt.

An dieser Stelle wäre noch ein anderes eigenartiges Präparat zu erwähnen. Nach einem Patent von Wollermann⁵⁾: „Imprägnieren von Salben, Pflastern usw. mit aktivem Sauerstoff“, sollen Gemische von Wismutoxyd und Magnesiumoxyd durch Kochen mit Natronlauge, Absaugen und Trocknen der etwas Soda enthaltenden Masse ein Pulver abgeben, das, z. B. mit Vaseline angerieben, den Sauerstoff den Wundkanälen zuführen und dadurch eine heilende und desinfizierende Wirkung ausüben soll. Das Verfahren entbehrt wohl chemisch wie physikalisch jeder annehmbaren Grundlage.

Ebenso wie man die Sauerstoffwirkung in Salben z. B. durch Anwendung von Zinksuperoxyd mit der bekannten Wirkung des Zinkoxyds vereinigen kann, ist es durch Zusatz von sauerstoffabspaltenden Stoffen zu Streupulvern möglich, die spezifische Anwendung derselben mit der Sauerstoffbehandlung zu kombinieren. Die Abwesenheit von jeglicher Feuchtigkeit läßt für die Haltbarkeit solcher Gemische keine Bedenken aufkommen. Leukoazon⁶⁾ ist z. B. ein Streupulver aus Kalziumperborat und Talkum, Dealin⁷⁾ ein Wundheilmittel aus einem Gemisch von Borsäure, Zinkoxyd, Talkum, Stärke, Magnesiumkarbonat und etwa 20%

¹⁾ Chem.-Pharm. Fabrik Dr. G. Henning; vgl. P. Ztg. 60, 735 (1915).

²⁾ Vgl. z. B. Pickler, M. M. W. 1915, 385; P. Ztg. 60, 215 (1915).

³⁾ P. Ztg. 46, 869 (1901); C. 1901 II, 1361.

⁴⁾ Hagers Manuale, 7. Aufl., S. 1088 (1903).

⁵⁾ DRP. 124679 (20. 4. 1900); Ch. Z. 25, 960 (1901).

⁶⁾ P. Ztg. 58, 901 (1913); Bkl. 52, 165 (1915).

⁷⁾ Vgl. Zernick, Ap. Ztg. 24, 382 (1909); C. 1909 II, 303.

Natriumperborat. Von Michaelis¹⁾ wird eine Mischung von Amidoazotoluol mit Zinksuperoxyd und Wismutnitrat angelegentlichst als Wundstreupulver empfohlen, und auch Vanadinpentoxyd wird in reiner Form oder mit Zinksuperoxyd gemischt mit Erfolg als Streupulver benutzt.

Über die Wirkung dieser Stoffe ist nichts mehr hinzuzufügen; sie ist analog der der Salben chemisch oxydativ bzw. keimtötend und mechanisch reinigend neben den spezifischen Wirkungen der außer den sauerstoffabsplattenden Stoffen vorhandenen Körper. Die bleichende Wirkung des aktiven Sauerstoffs kommt höchstens in Frage bei Mitteln gegen Sommersprossen oder bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Entfernung von Tätowierungen²⁾. Einzelheiten über diesen Zweig der Chemie in der Kosmetik lassen sich nicht anführen, da die bisherigen Versuche lediglich empirisch durchgeführt worden sind.

Eine etwas augenscheinlichere Rolle spielt die Chemie bei der kosmetischen Behandlung des übermäßigen und besonders übelriechenden Schweißes mittels Sauerstoffpräparaten. Als Fußschweißwasser wird ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Formalin³⁾, als Fußschweißpulver Verreibungen von Natriumperborat, Zinksuperoxyd und Talkum⁴⁾ oder von Natriumperborat, Kalziumsulfat und Zinkoxyd⁵⁾ empfohlen. Auch das bekannte, zu Fußbädern angepriesene, Peruypulver⁶⁾ enthält neben Seifenpulver Natriumperborat. Außer den beiden obengenannten Wirkungen der sauerstoffabsplattenden Salben und Streupulver kommt in diesem Falle noch die Entfernung der übelriechenden Stoffe vermittels Oxydation hinzu. Über den speziellen Chemismus dieser desodorisierenden Kraft des aktiven Sauerstoffs herrscht aber ebenfalls noch Unklarheit.

d) Der Sauerstoff in der Pflege der Nägel und der Haare.

Nach diesen mehr allgemeinen Verwendungsmethoden des Sauerstoffs in der Kosmetik der Hautpflege kämen wir nun zu einigen spezielleren Anwendungen, von denen die wichtigsten die Behandlung der Nägel und Haare umfassen. In beiden Fällen handelt es sich fast ausschließlich um Bleichwirkungen.

Zum Bleichen der Nägel wird meistens parfümiertes Wasserstoffsuperoxyd benutzt, dem man zur Erzielung einer rascheren Zersetzung und gleichzeitig zum Entfetten und Auflockern der Nageloberfläche vor dem Gebrauch etwas Ammoniak zusetzt⁷⁾. Die Bleichung ist aber nicht zu lange fortzusetzen, da sonst der Nagel weniger durchscheinend und spröde werden kann⁸⁾.

In gleicher Weise wendet man Wasserstoffsuperoxyd zum Bleichen der Haare an, besonders wenn es sich um die Erzielung aschblonder Haarfarben handelt. Die Haare werden erst durch energisches Waschen von allem anhaftenden Schmutz befreit, dann am besten mit einer verdünnten Ammoniaklösung befeuchtet und erst nach dem Eintrocknen dieser mit Wasserstoffsuperoxyd in ca. 1—3%iger Lösung oder einer Perboratlösung (1:100) wiederholt benetzt. Licht- und Luftzutritt begünstigen die Bleichwirkung, die sich bis zu jedem gewünschten Grade durchführen läßt; doch ist hierbei zu beachten, daß eine allzu häufig angewandte Sauerstoffbleiche die Haare spröde und brüchig macht. Es ist also sehr reichliches Einfetten der Haare nach jedem Bleichprozeß angezeigt.

¹⁾ Med. Klin. 1911, Nr. 4.

²⁾ P. Ztg. 62, 367 (1917).

³⁾ Buchheister, P. Ztg. 59, 333 (1914).

⁴⁾ P. Ztg. 62, 320 (1917).

⁵⁾ Sinethiert Talc der Salrado Company, P. Ztg. 59, 175 (1914).

⁶⁾ Vgl. Flury, Z. Ang. 26 I, 245 (1913).

⁷⁾ Vgl. Mann, P. Ztg. 58, 339 (1913).

⁸⁾ Vgl. S. 23.

Die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds zur Haarbeleiche datiert seit der Weltausstellung in Paris. Sie ist die einzige, wirklich brauchbare Methode, die absolut sicher und gänzlich gefahrlos stets zum Ziel führt, im Gegensatz zu der Behandlung der Haare mit Kamillenpräparaten, die auch als Bleichmittel empfohlen werden, die aber nur schwach und langsam wirken. Die gleichzeitig vorhandene anti-septische Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds bedingen eine noch vorteilhaftere Verwendungsmöglichkeit, da auf diese Weise neben der Bleiche der Haare eine gute Reinigung des Haarbodens erzielt wird.

Es erübrigt sich, auf all die vielen einzelnen, im Handel befindlichen Haarbleichmittel¹⁾ näher einzugehen. Ihr wirksamer Bestandteil ist neben Kamillenöl stets Wasserstoffsuperoxyd oder ein wasserstoffsuperoxydabsplattender Körper.

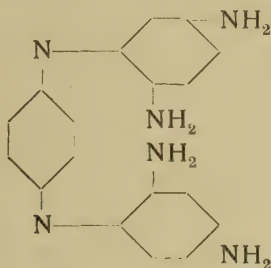
Über den Chemismus der Sauerstoffbleiche der Haare sind eingehende Versuche noch nicht angestellt worden.

Ebenso ist das Nestlé'sche Verfahren zur Herstellung naturgewellter Haare bisher chemisch nicht zu erklären, das darin besteht, daß man die auf einen Metallzylinder aufgewickelten Haare mit erhitztem Sauerstoff behandelt. Hier können doch nur lediglich physikalische Prozesse eine Rolle spielen. Es ist aber dann nicht einzusehen, weshalb man Sauerstoff und nicht die billigere Luft verwendet.

Eine indirekt wichtige Rolle spielt der Sauerstoff bei manchen Haarfärbemitteln²⁾, deren Färbung durch Oxydation eines mehr oder weniger gering vorgefärbten Stoffes bedingt wird.

Bekannt sind der Gebrauch von Nußschalenextrakt, Gerbsäure und Pyrogallussäure, deren Lösungen, besonders bei Zusatz von etwas Alkali, durch den Sauerstoffgehalt der Luft intensiv dunkel gefärbt und daher zum künstlichen Dunkeln der Haare verwendet werden.

Als bemerkenswerter wären vor allem das Paraphenylendiamin und seine Analogen zu nennen. Paraphenylendiamin oxydiert sich durch Luftsauerstoff zu dunkelgranatroten Kristallen des Tetraamidodiphenyl-p-azophenylens:



Da das Paraphenylendiamin aber stark hautreizende, sogar giftige Eigenschaften besitzt, so ist seine Verwendung als Haarfärbemittel untersagt.

Es sind jedoch verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, um die aromatischen Diamine zu entgiften. Colman³⁾ hat vorgeschlagen, die Diamine zunächst mit Reduktionsmitteln, wie z. B. Sulfiten, zu mischen und erst vor dem Gebrauch Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel zuzusetzen, oder noch besser erst das Haar mit der Farbstofflösung und nachher mit Wasserstoffsuperoxydlösung zu befeuchten. Das derart aus p-Toluyldiamin bereitete Präparat kommt als Primal³⁾ in den Handel. Paul Richter⁴⁾ berichtet über ein ähnliches Präparat,

¹⁾ Siehe Kapitel 27.

²⁾ DRP. 234462 (25. 5. 1909); C. 1911 I, 1618.

³⁾ Vgl. Klein, Friseurztg. 1913, Nr. 1 und 5.

⁴⁾ Verhandl. der Vers. Deutsch. Naturf. und Ärzte 1902 II, 461; C. 1902 II, 1465.

Aureol, das ein Gemisch von 1% Metol, 0,3% Amidophenolchlorhydrat und 0,6% Monoamidodiphenylamin in 50%iger spirituöser Lösung unter Zusatz von 1½% Natriumsulfit darstellt. Es wird vor dem Gebrauch mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

Es ist nicht recht einzusehen, wo bei diesen Verfahren der technische Effekt zu suchen ist, da die an und für sich schädlichen Körper nur verdeckt, nicht aber beseitigt oder sonstwie nennenswert verändert werden.

Etwas anderes ist es, wenn man das Paraphenylendiamin mittels Wasserstoffsuperoxyd zu dem erwähnten Tetraaminodiphenylparaazophenylen oxydiert, und dieses, die sog. Bandrowskische Base durch Reduktion in eine Leukoverbindung überführt, die man auf das Haar aufträgt, um nun durch den Luftsauerstoff oder durch Wasserstoffsuperoxyd den Farbstoff wiederherzustellen¹⁾. Jedenfalls ist hierbei jede Berührung der Haut mit dem giftigen Paraphenylendiamin vermieden.

Kehren wir nach diesem kurzen Abstecher zu den direkten Verwendungen des Sauerstoffs in der Kosmetik der Haare zurück. Während verdünntes Wasserstoffsuperoxyd lediglich bleichend und nur bei langer Anwendung zerstörend auf Haare einwirkt, läßt sich konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd als Enthaarungsmittel verwenden. Werden Haare mit starkem Wasserstoffsuperoxyd in Lösung²⁾ oder in Salbenform³⁾ in Berührung gebracht, so wird der Haarbalg derart angegriffen, daß sich die Haare bald mühelos ausziehen lassen. Ein besonderer Vorteil dieser Methode soll darin liegen, daß durch die Sauerstoffbehandlung der Haarboden nicht zu neuer Haarbildung angeregt wird. Da aber hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd stark ätzend auf die menschliche Haut wirkt, so ist die Anwendung als epilatorisches Mittel doch nicht ganz einwandfrei.

Aus diesem Grunde hat man auch die bekannte Alkali-, bzw. Erdalkalisulfidmethode mit der Sauerstoffbehandlung kombiniert und anscheinend ganz gute Resultate beobachtet. Nach Kantorowicz⁴⁾ werden Mischungen der Sulfide mit Persalzen verwendet. Es tritt zwar auch hier zunächst noch ein Haarnachwuchs ein, dieser ist aber nicht so derb, wie bei der alleinigen Anwendung der Sulfide; er wird mit der Zeit immer dünner, bis er schließlich ganz unterbleibt.

e) Der Sauerstoff in der Pflege des Mundes und der Zähne.

Weniger die Bleichwirkung, als hauptsächlich die keimtötenden, desinfizierenden und desodorisierenden Eigenschaften des naszierenden Sauerstoffs kommen bei seiner Verwendung in Mundwässern und Zahnmitteln in Betracht. Die gleichzeitige Bleichwirkung des naszierenden Sauerstoffs ist natürlich vom kosmetischen Standpunkt nur zu begrüßen, für gewöhnlich ist sie aber zu gering, um erheblich ins Gewicht zu fallen. Wesentlich ist sie höchstens in solchen Fällen, wo es sich, wie bei schwarz gewordenen Zähnen starker Raucher, um Beseitigung starker Färbungen an den Zähnen handelt. Zu dem Zweck wird empfohlen⁵⁾, die Zähne mit verdünnter Salzsäure einmal wöchentlich einzureiben und täglich früh und abends mit einem Magnesium- oder Kalziumsuperoxyd enthaltenden Zahnpulver zu bürsten.

Für die flüssigen Sauerstoffmundwässer wird fast ausschließlich Wasserstoffsuperoxyd benutzt, möglichst unter Verwendung solcher Zusätze, die von

¹⁾ Vgl. D. M. W. **37**, 926 (1911).

²⁾ Vgl. z. B. P. Ztg. **62**, 165 (1917).

³⁾ Vgl. z. B. Douglas Freshwater, Seifensieder **41**, 702 (1914); Hederer, Dtsche. Parfümerieztg. **3**, 228 (1917); C. **1918** I, 318.

⁴⁾ DRP. 196617 (23. 5. 1907); Ch. Z. **32** R. 234 (1908).

⁵⁾ Vgl. z. B. Seifensieder **45**, 255 (1918).

Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert werden, sondern sogar dessen Haltbarkeit noch erhöhen. Es ist ein Verdienst der Firma E. Sachsse¹⁾, den Einfluß des Wasserstoffsuperoxyds auf die am meisten benutzten Geschmackskorrigentien untersucht zu haben. Hierbei stellte sich heraus, daß Geraniol, Menthol, Menthylazetat, Pfefferminzöl und Zimtaldehyd beim Stehen mit Wasserstoffsuperoxydlösungen schon nach kurzer Zeit vollständig verändert werden. Auch Carvacrol, Eugenol, Geraniumöle, Nelkenöl und Terpeneol werden im Geschmack bald beeinträchtigt und nur Anethol, Anisöl, Bornylazetat, Eucalyptol, Eucalyptusöl, Fichtennadelöl, Sternanisöl und Thymol bleiben unangegriffen. Man wird also gut tun, bei der Darstellung sauerstoffabspaltender Mundwässer nur die letztgenannten Geschmackskorrigentien zu verwenden.

Sollen die wasserstoffsuperoxydhaltigen Mundwässer möglichst lange haltbar sein, so ist auf die Reinheit des angewendeten Wasserstoffsuperoxyds sorgfältig zu achten, an Zusätzen nur negativ katalytisch wirkende oder gänzlich indifferente Stoffe zu dulden und auf die gute Beschaffenheit der Aufbewahrungsgläser, die möglichst dunkel zu wählen sind, sorgfältig Wert zu legen.

Da trotz aller Vorsichtsmaßregeln dennoch die Wirksamkeit der flüssigen Sauerstoffmundwässer beständig abnimmt, so hat man unter Verwendung der festen Wasserstoffsuperoxydpräparate mit Erfolg versucht, Mundwassertabletten in den Handel zu bringen.

Durch verschiedene Zusätze haltbar gemachte Tabletten aus der bekannten Harnstoffwasserstoffsuperoxydverbindung finden sich unter den Namen Ortizon-Mundwasserkugeln²⁾, Hyperol³⁾- und Pergenol⁴⁾-Mundwassertabletten u. a. m. im Handel. Anstatt der Wasserstoffsuperoxydharnstoffverbindung ist von Pearson & Co.⁵⁾ auch vorgeschlagen worden, Natriumperborat zu verwenden, wobei man das Präparat dadurch haltbar zu machen versucht, daß man es zunächst mit Natriumbikarbonat mischt und die Mischung mit einem ebenfalls vorher bereiteten Gemenge von Weinsäure und Natriumbikarbonat vereint zu Tabletten preßt. Reines, haltbares Perborat kommt auch als Borodat (Coswig) in Pulver oder Tablettenform in den Handel.

Nach einem umständlichen Verfahren von Eilertsen⁶⁾ sollen sogar die Superoxyde des Kalziums, Magnesiums oder Natriums zu Mundwassertabletten verwendet werden. Zu dem Zweck versetzt man eine Lösung von Nitrozellulose in Azeton nacheinander mit dem betreffenden Superoxyd, einer Säure, wie Wein- oder Zitronensäure, und schließlich mit fein gepulvertem Gummi arabicum. Durch Verdunsten des Lösungsmittels erhält man eine feste Masse, in der das Superoxyd in leidlich beständiger Form enthalten ist. Durch den Zusatz von Gummi arabicum bleibt die Masse aber durch den Mundspeichel noch soweit angreifbar, daß sie sich unter langsamer Sauerstoffentwicklung auflöst.

Eine glückliche Kombination der Sauerstoffwirkung mit der adstringierenden Eigenschaft der Tonerdepräparate stellt das von der Firma Dr. R. Reiß⁷⁾ in den Handel gebrachte Lenicetmundwasser in fester Form dar. Es empfiehlt sich vor allen Dingen zur Verwendung gegen Fäulnis- und Eiterbakterien, nach Bert-

¹⁾ P. Ztg. 59, 197 (1914); C. 1912 I, 596.

²⁾ Vgl. Mannich und Schwedes, Ap. Ztg. 27, 102 (1912); P. Ztg. 58, 26 und 624 (1913).

³⁾ Ap. Ztg. 27, 1029 (1912); C. 1913 I, 645.

⁴⁾ Ch. Z. 34, 210 (1910); P. Ztg. 58, 718 (1913).

⁵⁾ DRP. 268401 (28. 2. 1911); C. 1914 I, 319.

⁶⁾ DRP. 167229 (5. 6. 1903); C. 1906 I, 881.

⁷⁾ P. Ztg. 60, 439 (1915).

hold¹⁾ und Bernstein²⁾ auch bei Pharyngiten und Katharrhen der Nasenschleimhäute.

Ohne hier bereits näher auf die desinfizierenden Eigenschaften des aktiven Sauerstoffs, bzw. des Wasserstoffsuperoxyds einzugehen, möchte ich doch an dieser Stelle einige Arbeiten erwähnen, die sich speziell mit der Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd zu Mundwässern befassen.

Nach Schmidt³⁾ setzt Wasserstoffsuperoxyd selbst in großen Verdünnungen die Keimzahl beträchtlich herab und wirkt stark entwicklungs- und gärungshemmend. Dabei bedarf es durchaus nicht einer sehr langen Einwirkungsdauer. Von mehreren Wasserstoffsuperoxydpräparaten⁴⁾ soll das Mercksche Perhydrol neben Stomatal die besten Resultate liefern. Auch die Temperatur der Lösungen spielt naturgemäß eine Rolle. Da bei höherer Temperatur die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds eine lebhaftere ist, wird ein Anwärmen der Mundwässer auf 35° empfohlen.

Entgegen diesen Befunden will Schneider⁵⁾ nur eine sehr mäßige Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Diphtheriebazillen, besonders im Vergleich mit der des Pfefferminzlysoforms, festgestellt haben. Mit Rücksicht auf die zahllosen günstigen Urteile über die Desinfektionskraft des Wasserstoffsuperoxyds wäre vielleicht eine Nachprüfung dieser Befunde angebracht.

Sehr bedeutungsvoll scheinen mir die Ergebnisse einer Arbeit von Walbum⁶⁾ zu sein, der speziell die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das enzymproduzierende Vermögen der Schleimhaut und auf die ausgeschiedenen Enzyme studierte. Danach genügt ein mehrmaliges Ausspülen des Mundes mit einer 0,07%igen Wasserstoffsuperoxydlösung, aus der bereits nach 5 Minuten das Superoxyd verschwunden ist, um die Produktion von Speicheldiastase und Speichelkatalase auf Stunden hinaus zu verringern. Ein Teil der genannten Enzyme wird auch direkt zerstört. Bei der großen Wichtigkeit dieser Enzyme wäre ein weiteres Studium dieser Erscheinung und vor allem ein Vergleich mit der Wirkung anderer, vielgebrauchter und empfohlener Mundwässer auf die genannten Enzyme dringend geboten. Es erhellt aber auch aus diesem Falle wieder, wieviel Arbeit noch auf dem Gebiet der kosmetischen Chemie geleistet werden muß, und wie weit wir noch davon entfernt sind, wirklich abschließende Urteile über die Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit eines bestimmten Stoffes zu fällen. Jedenfalls ist die Verwendung sauerstoffabspaltender Bonbons, wie z. B. der Bonbon Dentifrice Oxygénol⁷⁾ oder der Sauerstoff-Menthol-Dragees S. M.⁸⁾ zur Desinfektion des Mundes und der Luftwege nicht ohne weiteres empfehlenswert.

Dieselben Verhältnisse, wie bei den Mundwässern finden wir bei den kosmetischen, sauerstoffabspaltenden Zahnpasten und Zahnpulvern.

Der Zusatz von sauerstoffentwickelnden Stoffen zu Zahnpasten hat sich im allgemeinen nicht bewährt, da auf die Dauer auch die beständigeren Präparate durch den Wassergehalt des Glyzerins oder sonstiger, zum Anstoßen der Pasten verwendeten Flüssigkeiten zersetzt werden. Noch bedenklicher ist es, wenn für das

¹⁾ P. Ztg. 61, 15 (1916).

²⁾ Deutsche Zahnärztliche Wochenschrift 1915, Nr. 38.

³⁾ Hygien. Rundschau 16, 517 (1906); C. 1906 II, 145.

⁴⁾ Vgl. Schmidt, C. für Bakter. u. Parasitenk. I, 55, 327 (1910); Ch. Z. 34 R. 558 (1910); Bassenge, D. M. W. 1909, 1436.

⁵⁾ Hygien. Rundschau 21, 421 (1911); C. 1911 II, 890.

⁶⁾ D. M. W. 37, 212 (1911); Ch. Z. 35 R. 273 (1911); Bkl. 48, 1929 (1911); Ch. Z. 36 R. 222 (1912).

⁷⁾ P. Ztg. 58, 604 (1913).

⁸⁾ P. Ztg. 60, 181 (1915).

im Kriege fehlende Glycerin für eine Magnesiumsuperoxyd enthaltende Paste eine konzentrierte Lösung von Zucker oder hygroskopischen Salzen, wie Kalziumchlorid, empfohlen wird¹⁾. Immerhin haben sich einige Präparate infolge ihrer guten bakteriziden Eigenschaften ganz gut eingebürgert, so z. B. die Biox-Zahnpasta²⁾, die Perodontsauerstoffzahnpasta³⁾, die Albinzahnpasta⁴⁾ u. a. m.

Besser wird es jedenfalls sein, statt der fertigen Zahnpasten Zahnpulver zu verwenden. Wenn diese trocken aufbewahrt werden, so ist ein Zusatz von Perboraten, wie z. B. Calcodat, einem Kalziumperborat, oder Superoxyden ohne Bedenken zuzulassen, besonders wenn die Haltbarkeit der Sauerstoffpräparate durch die bekannten Zusätze weitgehend gesichert wird. Wird z. B. nach von Girsewald⁵⁾ das Perboratsalz mit einem löslichen, sauren Salz einer solchen Säure vermischt, die mit dem Metall des Perborates unlösliche Verbindungen in feinsten Form liefert, so erhält man aus einem solchen Gemisch mit Schlemmkreide ein Zahnpulver, das die vorteilhaftesten Bedingungen erfüllt. Es ist zugleich Zahnpulver und Mundwasser, macht auch jede weitere Verwendung eines besonderen Mundwassers überflüssig, da beim Ausspülen mit Wasser das gebildete Wasserstoffsuperoxyd diese Wirkung in genügender Weise ausübt.

In ähnlicher Weise erhält man⁶⁾ durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Aufschlemmung von Kalziumhydroxyd in Wasser und Wasserstoffsuperoxyd ein feinkörniges Gemisch von Kalziumkarbonat und Kalziumsuperoxyd, wie es in gleicher Homogenität durch Verrühren der fertig gebildeten Stoffe nicht erzielt werden könnte.

Irgendwelche Bedenken gegen die bei der Sauerstoffentwicklung aus den Peroxyden und Persalzen entstehenden Verbindungen sind kaum zu machen. Höchstens bei Anwendung von Kalziumpersulfat wäre zu erwägen, ob die kleinen Mengen Kaliumsalze und Perschwefelsäure, falls sie verschluckt werden, Nebenerscheinungen hervorrufen könnten. Die entstehenden Mengen sind aber zu gering, als daß man die Verwendung des Persulfates verbieten sollte⁷⁾. Notwendig ist die Verwendung ja nicht, da man genügend andere, völlig ungefährliche Stoffe zur Verfügung hat.

Erwähnenswert ist noch eine sauerstoffabspaltende Zahnwatte⁸⁾, die vor der Verwendung zur Erzielung der Sauerstoffentwicklung in Essig gelegt werden soll, bis die als Indikator dienende rote Farbe verschwunden ist. Offenbar handelt es sich um ein schwach alkalisches Präparat und um eine Rotfärbung mit Phenolphthalein.

f) Der Sauerstoff als Desinfektionsmittel.

Mit dem letzten Kapitel der Besprechung der Mund- und Zahnmittel haben wir die verschiedenen Anwendungsformen des Sauerstoffs in der engeren Kosmetik erschöpft. Da man aber im weiteren Sinne zur Kosmetik auch die Reinigung und Behandlung der den Menschen umgebenden Gegenstände rechnet, so wäre noch zu erörtern, welche Rolle der Sauerstoff in der Chemie der Desinfektion,

¹⁾ Vgl. P. Ztg. **61**, 785 (1916).

²⁾ P. Ztg. **58**, 417 (1913).

³⁾ P. Ztg. **60**, 496 (1915).

⁴⁾ Ap. Ztg. **27**, 536 (1912); C. **1912** II, 1053; P. Ztg. **61**, 122 (1916).

⁵⁾ DRP. 227907 (13. 5. 1908); Z. Ang. **23**, 2328 (1910).

⁶⁾ DRP. 191210 (1908).

⁷⁾ Vgl. P. Ztg. **63**, 112 (1918).

⁸⁾ Oxygenogenzahnwatte von Pink, P. Ztg. **47**, 600 (1902); C. **1902** II, 660.

der Luft- und Wassersterilisation und schließlich bei der Reinigung der Wäsche spielt.

Ich möchte aber auch hier vorausschickend bemerken, daß dieses Kapitel ebensowenig wie die vorhergehenden reich an rein chemischen Erklärungen sein wird. Es liegt in der gasförmigen Natur des Sauerstoffs einerseits und in der Mannigfaltigkeit und Unerforschtheit der mit Sauerstoff behandelten Stoffe andererseits, daß über den Chemismus der eigentlichen kosmetischen Anwendungen wenig zu sagen ist. Wir müssen uns auch hier hauptsächlich mit der Beschreibung der Darstellung der angewendeten Mittel, bzw. ihrer Zusammensetzung und Anwendung zufrieden geben. Da die Darstellung aber wiederum größtenteils zusammenfällt mit der bereits erwähnten Präparate, da ferner die Anwendung und Wirkung zu sehr sich von der Chemie entfernt und sich auf physiologischem und rein medizinischem Gebiet bewegt, so kann ich in den folgenden Kapiteln mich lediglich mit einer Übersicht über die vorliegende Materie begnügen. In diesem Sinne möge man nicht glauben, eine völlige, monographische Erschöpfung vor sich zu haben, die sich weit über den Rahmen des vorliegenden Werkes erheben würde.

Über die Anwendung von reinem, gasförmigem Sauerstoff zu antiseptischen Zwecken ist wenig zu sagen. Abgesehen von seiner Einwirkung auf anaerobe Bakterien kann dem reinen, molekularen Sauerstoff, wie ich schon einmal erwähnte, eine bedeutende Oxydationskraft nicht zugesprochen werden.

Zu seiner zweckmäßigen Verwendung bedarf der Sauerstoff in irgendeiner Weise einer Aktivierung. Diese wird hervorgerufen durch Sauerstoffüberträger, durch Frischdarstellung, d. h. durch Verwendung naszierenden Sauerstoffs, und schließlich durch Überführung des Sauerstoffs in Ozon.

Die Zahl der Sauerstoffüberträger ist zu groß, um sie hier erschöpfend aufzählen zu können. Sie alle besitzen als Charakteristikum die Eigenschaft, Sauerstoff aufzunehmen und ihn unter einer mehr oder weniger großen eigenen Veränderung an andere Stoffe weiterzugeben. Bei dieser Weitergabe äußert der übertragene Sauerstoff Wirkungen, die dem molekularen, gasförmigen Sauerstoff nicht zuzuschreiben sind, sondern die die Annahme einer gewissen Aktivität bedingen. Das bekannteste biologische Beispiel ist das Hämoglobin des Blutes. Bekannt ist ferner die Sauerstoffübertragung des Terpentins, überhaupt aller ätherischen Öle. Ich habe bereits auf ihre Wirksamkeit bei der Benutzung zur Luftreinigung hingewiesen. Nach Berthelot¹⁾ ist bei der Sauerstoffübertragung die intermediäre Bildung unbeständiger, peroxydartiger Verbindungen anzunehmen. Dadurch würde sich auch ohne weiteres die vorhandene antiseptische Wirkung erklären lassen. Ähnlich den ätherischen Ölen wirken auch Aldehyde usw., auch Kohlenwasserstoffe, jedoch nicht diejenigen der Naphthalinreihe. Über den Chemismus dieser Sauerstoffübertragung ist das letzte Wort noch nicht gesprochen.

Als Quellen für naszierenden Sauerstoff kommen wieder die vielen verschiedenen Präparate in Betracht, die wir bereits im Verlaufe der Arbeit an unseren Augen vorüberziehen sahen. Das Grundprinzip ist auch hier wieder fast ausnahmslos die Verwendung vorhandenen oder frisch gebildeten Wasserstoffsuperoxyds.

Über die desinfizierenden und sterilisierenden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds gehen die Ansichten z. T. weitgehend auseinander. Eine solche Divergenz der Meinungen stellten wir bereits bei der Besprechung der Mundwässer fest. Meiner Ansicht nach ist an der desinfizierenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds nicht mehr zu zweifeln, auch wenn noch mehr Fälle bekannt würden, wo es versagt hat. Solche Mißerfolge finden sich bei anderen Desinfektionsmitteln schließlich auch. Wasserstoffsuperoxyd besitzt von vornherein den großen Vorzug der völligen Ungiftigkeit. Darin liegt jedoch auch der Grund zu den erhobenen Bedenken. Aber mit Unrecht. Wenn auch Wasserstoffsuperoxyd nach Chodat und Bach²⁾ entgegen der Ansicht von Loew³⁾ kein Protoplasmagift ist — es widerstehen z. B. einige Pilze, wie *Penicillium glaucum*, der Einwirkung von bis 1%igem Wasserstoffsuperoxyd —, so wird Wasserstoffsuperoxyd, wenn es beim Stoffwechsel gebildet wird oder in eine lebende Zelle gelangt, doch sofort durch die Fermente Katalase und Peroxydase katalytisch zerstört und durch die letztere,

¹⁾ C. r. 137, 953 (1903); C. 1904 I, 527.

²⁾ B. 35, 1275 (1902); C. 1902 I, 1165.

³⁾ Catalase, U. S. Dep. of Agriculture, Rep. Nr. 68 (1901).

die einen ausgezeichneten Sauerstoffüberträger darstellt, auf schwer oxydierbare Stoffe übertragen. Ist genügend Wasserstoffsuperoxyd in die Zelle eingedrungen, so wird das Leben der Zelle durch die übermäßig einsetzende Oxydation ausgelöscht. Daß es Ausnahmen gibt, bei denen genügend Stoffe vorhanden sind, die den freiwerdenden aktiven Sauerstoff aufnehmen, bevor dem Leben der Zelle ein Ende gesetzt ist, beweist noch nicht, daß alle Lebewesen gegen Wasserstoffsuperoxyd unempfindlich sind. Chodat und Bach beobachteten auch bei ihren Objekten stets eine vorübergehende Hemmung der Entwicklung. Immerhin ist das Problem noch nicht völlig geklärt.

Wasserstoffsuperoxyd in vorgebildeter oder naszierender Form wird mit Erfolg bei den verschiedensten Desinfektionszwecken verwendet.

Was zunächst die Sterilisation des Wassers mit Wasserstoffsuperoxyd anbetrifft, so lehnt sich diese Verwendungsart an die des Ozons an. Bei dem Gebrauch von Ozon entsteht nur Sauerstoff, hier lediglich Wasser als Nebenprodukt. Trotz der augenscheinlichen Vorteile hat sich aber das Wasserstoffsuperoxyd nicht in größerem Maße einbürgern können; es wird dagegen für die Sterilisation kleiner Wassermengen immer wieder empfohlen.

Einige Literaturangaben mögen die verschiedensten Arbeitsmethoden und Versuchsergebnisse streifen. Schon 1898 empfahl Blatz¹⁾ Wasserstoffsuperoxyd oder statt dessen auch Natriumsuperoxyd und Zitronensäure zur Wassersterilisation. Auch die Verwendung von Kalzium- oder Magnesiumsuperoxyd wurde vorgeschlagen. Dieses desinfiziert nach Foregger und Philipp²⁾ sogar verseuchtes Wasser. Eingehender wurden die bakteriziden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds von Bonjean³⁾, Küster⁴⁾, Hetsch⁵⁾, Christian⁶⁾, Much und Römer⁷⁾, Novotny⁸⁾, Reichel⁹⁾, Kühl¹⁰⁾, Croner¹¹⁾ u. a. m. untersucht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeiten lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen.

Im allgemeinen wirkt Wasserstoffsuperoxyd gut desinfizierend; in der Wirkung übertrifft es z. B. unter Zusatz von 3% Essigsäure bei gleicher Konzentration das bekannte Lysol¹²⁾. Soll die Desinfektion sehr schnell beendet werden, so sind verhältnismäßig bedeutendere Mengen Wasserstoffsuperoxyd notwendig, als bei einer langen Einwirkungsdauer. Es empfiehlt sich, durch Zusatz von schwachen Säuren¹³⁾ u. dgl. die Wirksamkeit zu erhöhen. Absolut neutrales Wasserstoffsuperoxyd beansprucht eine sehr lange Reaktionsdauer. Ein Unterschied zwischen vorgebildetem und naszierendem Wasserstoffsuperoxyd konnte bisher einwandfrei noch nicht festgestellt werden. Dort, wo dem letzteren Verfahren ein besonderer Vorteil zugestanden wurde¹⁴⁾, konnte ausnahmslos gezeigt werden, daß bei der Reaktion — z. B. bei Verwendung von Kalziumsuperoxyd — Nebenprodukte entstanden, die ihrerseits sterilisierend wirkten und dadurch die Ergebnisse der Untersuchung trübten.

An und für sich ist dieser Befund für den Chemiker nicht überraschend. Da es sich lediglich darum handelt, aktiven Sauerstoff in Reaktion zu bringen, ist es gleichgültig, ob dieser aktive Sauerstoff aus einer bereits vorliegenden oder erst entstehenden Verbindung stammt.

Was speziell die Sterilisation von Trinkwasser anbetrifft, so ist naturgemäß die Art des Wassers und die Zahl der vorhandenen Keime von großem Einfluß. Über gewisse

¹⁾ Ap. Z. 13, 728 (1898); C. 1898 II, 1028; s. a. Althofer, C. f. Bakter. II 8, 131 (1902).

²⁾ Ch. Z. 30, 131 (1906).

³⁾ Bl. génér. de Thérap. 149, 185 (1905); Ch. Z. 29 R. 61 (1905).

⁴⁾ Arch. f. Hyg. 50, 364 (1905); C. 1905 I, 948.

⁵⁾ von Leuthold-Gedenkschrift 1906 I; C. 1906 I, 1672.

⁶⁾ Hygien. Rundschau 16, 409 (1906); C. 1906 II, 64.

⁷⁾ Bkl. 43, 1004 (1906); C. 1906 II, 1859.

⁸⁾ C. f. Bakteriologie II 19, 184 (1907); C. 1907 II, 935.

⁹⁾ Ztschr. f. Hyg. 61, 49 (1908); C. 1908 II, 1545.

¹⁰⁾ Ap. Ztg. 24, 176 (1909); C. 1909 I, 1494.

¹¹⁾ C. f. Hyg. u. Inf.-Krankh. 63, 319 (1909); C. 1909 II, 1148.

¹²⁾ Ztschr. f. Hyg. 62, 62 (1909).

¹³⁾ Vgl. z. B. Riegel, DRP. 280998 (28. 10. 1913); C. 1915 I, 184.

¹⁴⁾ Vgl. Bonjean, C. r. 140, 50 (1905); C. 1905 I, 396.

Grenzen darf die Verunreinigung nicht hinausgehen. Da fast immer ein Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden ist, dieser sich aber unter Umständen in dem neutralen Wasser lange unersetzt hält, so ist das sterilisierte Wasser mittels Katalase oder nach Erlwein¹⁾ mit Mangandioxyd u. dgl. zu versetzen. Die Sterilisation mit Wasserstoffsuperoxyd ist prinzipiell von der mittels ultravioletter Lichtstrahlen verschieden. Nach Courmont, Nogier und Rochaix²⁾ erzeugt ultraviolettes Licht in Wasser kein Wasserstoffsuperoxyd. Dagegen soll nach de Runwald³⁾ die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf organische und anorganische Stoffe, die man sterilisieren, oxydieren oder entfärben will, durch gleichzeitige Einwirkung ultravioletten Lichtes beträchtlich erhöht werden.

Jedenfalls kann man nach den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungen sagen, daß Wasserstoffsuperoxyd zwar an und für sich zur Sterilisation des Trinkwassers verwendet werden kann, daß es aber durch seinen hohen Preis und durch die Umständlichkeit der Anwendungsmethoden wenig geeignet zu einer technischen Verwendung scheint. Damit steht im Einklang, daß es bisher im großen nicht angewendet worden ist.

Zur Sterilisation von Wasser im kleinen Maßstabe oder unter besonderen Umständen, wie z. B. im Felde, hat sich Wasserstoffsuperoxyd ganz gut bewährt. Statt des flüssigen Präparates zieht man natürlich möglichst die festen Verbindungen, die Wasserstoffsuperoxyd abspalten, heran. Sogar die Superoxyde des Natriums, Kalziums und Magnesiums sind wiederholt empfohlen worden. Einen etwa auftretenden metallischen Geschmack kann man durch Zucker verdecken⁴⁾.

Am meisten werden die Präparate angeboten, die die schon oft genannte Wasserstoffsuperoxydarnstoffverbindung enthalten. Merkwürdigerweise lauten aber die endgültigen Urteile über die Resultate mit diesen Präparaten recht wenig ermunternd. Ich erwähne nur die negativen Befunde von Köthner⁵⁾ und Levy⁶⁾, die mit den sogenannten Katakiddabletten angestellt wurden. Merkwürdig sind die Befunde insofern, da die gleichen Präparate, wie wir weiter unten sehen werden, in der Wunddesinfektion ausgezeichnete Begutachtung gefunden haben. Eine einzige Erklärung ist vielleicht darin zu suchen, daß in dem Wasser die Zersetzung des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds durch die zur Haltbarmachung der Tabletten zugesetzten, negativen Katalysatoren noch weiter beeinflußt wird und praktisch zu langsam verläuft. Es ist natürlich auch zu berücksichtigen, daß wir bei der Wassersterilisation mit sehr großen Verdünnungen zu rechnen haben, während bei der Wunddesinfektion die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds durch örtlich reichliche Verwendung der wasserstoffsuperoxydabspaltenden Präparate sehr groß werden kann. Vielleicht ist der neue Weg der richtige, den Moscovits und Sohn⁷⁾ einschlagen, indem sie dem mit der Wasserstoffsuperoxydcarbamidverbindung versetzten Wasser geringe Mengen pflanzlicher oder tierischer Fermente zufügen, um wirklich auch eine quantitative Abspaltung des aktiven Sauerstoffs hervorzurufen. Man hat auf Grund der gemachten Erfahrungen auch versucht, Mineralwässer und Brauselimonaden mit Magnesiumsuperoxyd zu sterilisieren. Croner⁸⁾ berichtet hierüber, daß allerdings eine leidliche bakterizide Kraft festzustellen ist, und daß auch der Geschmack nicht leidet. Die Flaschenverschlüsse nutzen aber schneller ab, und gefärbte Brauselimonaden verlieren unter Umständen ihre Farbe.

Ganz im Gegensatz zu diesen wenig ermutigenden Versuchen, mit Wasserstoffsuperoxydpräparaten Wasser zu sterilisieren, werden reines Wasserstoffsuperoxyd und seine festen Präparate mit größtem Erfolg zur Desinfizierung benutzt⁹⁾.

Bei der sehr weitgehenden Verwendung, die das Wasserstoffsuperoxyd infolgedessen auch in den breiteren Schichten der Bevölkerung findet, ist es vielleicht angebracht, darauf hinzuweisen, daß bei Verwendung stärkerer Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd Vorsicht am Platze ist, da von konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd Verbandstoffe und Bettwäsche angegriffen werden. Auch wirkt Wasserstoffsuperoxyd bei kleinen Schwunden und Rhagaden an den Händen oft sehr unangenehm schmerzhaft, und bei Anwendung auf größeren Resorptionsflächen, wie z. B. serösen Häuten, ist besondere Vorsicht geboten, da bei zu großem Übertritt von Wasserstoffsuperoxyd ins Blut infolge stürmischer Sauer-

¹⁾ DRP. 283475 (10. 1. 1913); C. 1915 I, 1035.

²⁾ Ch. Z. 34, 670 (1910).

³⁾ Schwed. Pat. 27874 (11. 11. 1908); Ch. Z. 34 R. 227 (1910).

⁴⁾ Krause, DRP. 184643 (29. 9. 1903); Ch. Z. 31 R. 276 (1907).

⁵⁾ D. M. W. 41, 1004 (1915); C. 1915 II, 852.

⁶⁾ M. M. W. 62, 1424 (1915); C. 1915 II, 1205.

⁷⁾ Österr. Pat. Anm. A. 2781 (1915); Z. El. Ch. 24, 57 (1918).

⁸⁾ Ztschr. f. Hygien. 58, 487 (1908); C. 1908 I, 1410.

⁹⁾ Vgl. Honsell, Die Heilkunde 1902, Heft 4, S. 167; Ch. Z. 26 R. 166 (1902).

stoffentwicklung Gasembolie eintreten kann. Nach Croner¹⁾, Spiro²⁾ und anderen³⁾ ist Wasserstoffsuperoxyd ein vorzügliches Mittel zur schnellen und sicheren Desinfektion der Hände; Eichholz⁴⁾ empfiehlt reines Wasserstoffsuperoxydcarbamid — er verwendet Perhydrit — zur Desinfektion medizinischer Instrumente, da die in Betracht kommenden Metalle nicht angegriffen werden sollen. Von Hilgermann⁵⁾ wird Wasserstoffsuperoxyd speziell als Reinigungs- und Desinfektionsmittel im Friseurgewerbe empfohlen. Zur Wunddesinfektion wird Wasserstoffsuperoxyd — außer in den bereits erwähnten Arbeiten — auch unter anderen von Honsell⁶⁾ und Frank⁷⁾, in Form der Harnstoffverbindung von Ambroz⁸⁾, Ungermann⁹⁾ und Linhart¹⁰⁾ angelegentlichst empfohlen. Eine ganze Reihe von Veröffentlichungen existiert allein über das von den Elberfelder Farbfabriken in den Handel gebrachte Ortizon¹¹⁾. Es wird in Form von Tabletten, Kugeln, Wundstiften, mit Stärke und Argilla vermischt, zu den verschiedensten Zwecken angewandt. Da es mit den Wundsekreten einen sehr starken Schaum bildet, hat es neben den desinfizierenden Eigenschaften des aktiven Sauerstoffs eine hohe, mechanische Reinigungskraft. Auch die Perborate zeigen nach Gillot¹²⁾ und von Girssewald¹³⁾ auf Wunden und bei Hautkrankheiten beachtenswerte Vorteile. Bekannt ist vielleicht das unter dem Namen Leukozone von den Chem. Werken vorm. Dr. H. Byk in den Handel gebrachte Kalziumperborat¹⁴⁾, das Lavonat von Elkan Erben, das ein Gemisch von Natriumperborat und Natriumpyrophosphat darstellt, oder das Präservozone, ein Wundmittel, das nach Aufrecht¹⁵⁾ neben Borax, Weinsäure u. a. 10% Perborat enthält. Es würde zu weit führen, wollte ich die vielen, rein medizinischen Arbeiten über die Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der Kosmetik erschöpfend aufführen. Hier interessiert uns in der Hauptsache nur die Chemie in der Kosmetik, und die durch den Chemismus der angewandten Mittel erreichten kosmetischen oder medizinischen Wirkungen können nur in groben Zügen angedeutet werden. Erwähnen möchte ich aber an dieser Stelle noch, daß die ebenfalls sehr umfangreiche Literatur über das Für und Wider der Verwendbarkeit von Wasserstoffsuperoxyd zur Erhaltung und Sterilisierung frischer Milch dadurch sozusagen ein amtliches Ende gefunden hat, daß es nun behördlicherseits erlaubt ist, Wasserstoffsuperoxyd als Zusatz zur Milch zu benutzen¹⁶⁾.

An dieser Stelle wäre vielleicht auch die eigenartige antiseptische Eigenschaft von Ölfarbenanstrichen zu erwähnen. Alle mit Firnis hergestellten Anstriche zeigen merkwürdigerweise eine Reaktion des aktiven Sauerstoffs; sie setzen nämlich Jod aus Jodkalium in Freiheit. Nach Nördlinger¹⁷⁾ soll dieses Verhalten durch Wasserstoffsuperoxyd zu erklären sein, das von dem als Sauerstoffüberträger wirkenden Firnis stets neu gebildet wird. Eine absolut sichere Erklärung der Erscheinung steht jedoch noch aus. Da den Firnissen häufig etwas Terpentinöl zugesetzt wird, wäre in diesem Körper vielleicht der Sauerstoffüberträger zu vermuten.

¹⁾ Ztschr. f. Hygiene 63, 319 (1909); C. 1909 II, 1148.

²⁾ M. M. W. 62, 497 (1915); C. 1915 I, 1330.

³⁾ Vgl. z. B. Hahn, M. M. W. 62, Nr. 29 (1915); P. Ztg. 60, 488 (1915).

⁴⁾ Med. Klin. 1913, Nr. 51; C. 1914 I, 908.

⁵⁾ Arch. f. Hygiene 54, 40 (1906); C. 1906 I, 150.

⁶⁾ Die Heilkunde 1902, 167; Ch. Z. 26 R. 166 (1902).

⁷⁾ Allg. mediz. Central-Ztg. 1904, Nr. 47; Ch. Z. 29 R. 89 (1905).

⁸⁾ Ztschr. f. Hygiene 72, 470 (1912); C. 1912 II, 1836.

⁹⁾ Hyg. Rundschau 23, 1137 (1913); C. 1914 I, 56.

¹⁰⁾ M. M. W. 62, 45 (1915); C. 1915 I, 1181.

¹¹⁾ Vgl. z. B. Adler, Deutsche Zahnärztl. Wochenschr. 16, Nr. 25 (1913); Blessing, ebenda Nr. 30 (1913); C. 1913 II, 1327; Engelhard, Deutsche Medizinalztg. 1913, Nr. 41; C. 1914 I, 569; Trümmer, M. M. W. 60, Nr. 46 (1913); C. 1914 I, 696; Schellenberg, Württ. Mediz. Korresp.-Blatt 1914; C. 1914 I, 1848; Fränkel, D. M. W. 41, 66 (1915); C. 1915 I, 1220; Rotter, M. M. W. 62, 1729 (1915); P. Ztg. 60, 848 (1915); Mosbacher, D. M. W. 41, 711 (1915); Ch. Z. 40 R. 97 (1916); Mosbacher, D. M. W. 41, 1223 (1915); Ch. Z. 40 R. 260 (1916); Schneiderlin, Therapie der Gegenwart 17, 354 (1915); Ch. Z. 40 R. 208 (1916); Kotschenreuther, M. M. W. 63, 731 (1916); C. 1916 II, 73; Pfeiffer, D. M. W. 44, Nr. 2 (1918); P. Ztg. 63, 141 (1918).

¹²⁾ Rev. 9, 341 (1906); C. 1907 I, 367.

¹³⁾ B. 42, 865 (1909); C. 1909 I, 1384.

¹⁴⁾ Vgl. Anker, Bkl. 52, 665 (1915); P. Ztg. 60, 439 (1915); s. auch P. Ztg. 61, 293 (1916).

¹⁵⁾ P. Ztg. 59, 50 (1914); C. 1914 I, 912.

¹⁶⁾ Vgl. z. B. Serger, Ch. Z. 35, 1152 (1911); C. 1911 II, 1741.

¹⁷⁾ P. C. H. 15, 730 (1894); Ch. Z. 19 R. 2 (1895).

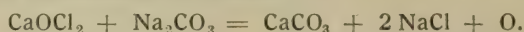
Es ist wiederholt versucht worden, die Desinfektionskraft der Sauerstoff abgebenden Körper mit der anderer Mittel zu vereinigen. Nach den Angaben von Max Elb¹⁾ werden von der Firma C. Raspe eine ganze Reihe solcher Desinfektionsmittel in den Handel gebracht, sog. Peroxole, die neben 3%igem Wasserstoffsuperoxyd Alkohol und 1 oder 2% Salizylsäure, Phenol, β -Naphthol, Thymol, Kampfer, Menthol, Chininsulfat oder Zinkchlorid enthalten. Diese Mittel sollen energisch entwicklungshemmend und keimtötend wirken, nach Beck auch gut sich zur Händedesinfektion eignen. Da einige der Zusätze aber relativ leicht oxydabel sind, so lasse ich die Zweckmäßigkeit einer Anzahl der Mischungen dahingestellt. Z. B. wird Menthol nach den Untersuchungen von Sachsse²⁾ durch Wasserstoffsuperoxyd nach und nach völlig zerstört.

In Verbindung mit Jod sind die sauerstoffabspaltenden Präparate Calcinol³⁾, nach Mockle jodsaures Calcium, Perboral⁴⁾, angeblich eine Verbindung der Überborsäure und Parajodsulfonsäure, und Ulsanin⁵⁾, ein Hydrojodborat, zu nennen. Die Chemische Fabrik Coswig-Anhalt⁶⁾ stellt eine Tonerde, Borsäure und aktiven Sauerstoff enthaltende Verbindung $\text{Al}_2\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_9 + 5\text{H}_2\text{O}$ her, indem sie Borsäure und Alkalien in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd auf eine Aluminiumsalzlösung einwirken läßt. Die Verbindung enthält ca. 8% aktiven Sauerstoff. Durch den Tonerdegehalt wirkt sie leicht adstringierend.

Indirekt desinfizierend wirken sauerstoffabgebende Mittel in Verbindung mit Chlorkalk oder Formaldehyd. Als Beispiele führe ich die Desinfektionsmittel Desazon und Autan an.

Desazon⁷⁾, das zum Keimfreimachen von Trinkwasser dient, besteht aus hochprozentigem Kalziumhypochlorid, das man zunächst auf das Wasser einwirken läßt, und das den eigentlichen Desinfektionswert besitzt, und Ortizon (Wasserstoffsuperoxyd-Harnstoff), mit dem das überschüssige Chlor gebunden, bzw. unschädlich gemacht wird. Die Ansichten über die Wirkung des Desazons sind geteilt. Aumann und Storp⁸⁾ bemängeln auch, daß das mit Desazon sterilisierte Wasser den Chlorgeschmack nicht ganz verliert. Immerhin wird es weitgehend empfohlen, auch zum Spülen und Keimfreimachen von Gemüse, Obst u. dgl.⁹⁾.

Eine ähnliche Desinfizierung besonders für die Hände empfiehlt Baracz¹⁰⁾. Er nimmt nach dem guten Waschen der Hände und Verreiben eines Sodakristalls einen Eßlöffel ganz reinen Chlorkalk und soviel Wasser, daß eine Paste entsteht. Diese wird nach 2 Minuten abgewaschen. Die desinfizierende Kraft glaubt er hauptsächlich dem freiwerdenden Sauerstoff zuschreiben zu müssen:



Die Autandesinfektion¹¹⁾ beruht darauf, daß man trockenen, polymeren Formaldehyd mit Metallsuperoxyden (BaO_2 , SrO_2 usw.) mischt und die Masse bei Bedarf anfeuchtet. Durch bisher noch nicht völlig aufgeklärte chemische Vorgänge beobachtet man beim Übergießen der Masse mit Wasser eine stürmische Gasentwicklung. Es entweichen Formaldehyd, Sauerstoff und Wasserdampf, letzterer in solchen Mengen, wie es bei der Desinfektion mit Formaldehyd angebracht ist. Durch diese höchst einfache Methode ist es daher möglich, jeden Raum ohne besondere Formalinlampe oder sonstige Apparate nur unter Benutzung von Wasser, das man auf das fertige Präparat gießt, zu desinfizieren. Das Verfahren ist daher völlig gefahrlos. Es ist noch nach den verschiedensten Seiten weiter vervollkommen worden, in Anbetracht der untergeordneten Rolle, die der Sauerstoff dabei spielt, muß ich aber auf eine weitere Beschreibung des Verfahrens an dieser Stelle verzichten.

¹⁾ P. Ztg. 42, 770 (1897) und 46, 619 (1901); C. 1898 I, 133 und 1901 II, 655.

²⁾ s. o.

³⁾ P. Ztg. 46, 175 (1901); C. 1901 I, 756.

⁴⁾ Vgl. Mannich, Kroll und Schwedes, Ap. Ztg. 27, 573 (1912) und 29, 167 (1914); C. 1912 II, 1392 und 1914 I, 1368.

⁵⁾ Vgl. Flury, Z. Ang. 27 I, 415 (1914).

⁶⁾ DRP. 235050 (26. I. 1910); C. 1911 II, 63.

⁷⁾ Vgl. Zernick, Z. Ang. 29 I, 89 (1916); C. 1916 I, 807.

⁸⁾ D. M. W. 40, Nr. 6 (1914); P. Ztg. 59, 225 (1917).

⁹⁾ Vgl. z. B. Adam, M. M. W. 64, 1580 (1917); C. 1918 I, 226.

¹⁰⁾ C. für Chir. 1917, Nr. 21.

¹¹⁾ Vgl. z. B. Eichengrün, Z. Ang. 19, 1412 (1906); C. 1906 II, 1135; Rabow, Ch. Z. 31, 156 (1907).

Ehe ich auf die Anwendung des Ozons in diesem Kapitel der Chemie der Kosmetik näher eingehe, muß ich noch eine Methode der Luftreinigung erwähnen, bei der nicht nur der durch das Atmen verbrauchte Sauerstoff ersetzt, sondern auch das ausgeatmete Kohlendioxyd gleichzeitig gebunden wird. Es handelt sich hier also nicht um eine einseitige Zuführung von Sauerstoff, zu der man einfach Sauerstoffbomben benutzen könnte, auch nicht um eine mehr subjektive Frischhaltung der Luft mittels der vielen, meist mit hochtönenden Namen in den Handel gebrachten Luftverbesserungslampen, deren Wirkung wir bereits zu würdigen versuchten, sondern um einen automatischen Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs und Entfernung des gebildeten Kohlendioxyds. Als einzigstes und hervorragend brauchbares Mittel dient hierzu das Natriumsuperoxyd, das schon von Laborde und Jaubert¹⁾ zu diesem Zwecke empfohlen wurde. Die von Kassner²⁾ erhobenen Einwände rein praktischer Natur, die an und für sich berechtigt waren, sind durch die Vervollkommnung der Methode hinfällig geworden. Wird für eine genügende Anfeuchtung des Materials gesorgt, und wird das sich bildende Natriumkarbonat, bzw. Bikarbonat, das den Rest des Natriumsuperoxyds überzieht, durch Schütteln entfernt³⁾, so ist die Methode praktisch durchaus anwendbar. Sie wird auch im größten Maßstabe, z. B. auf Unterseebooten, ausgenützt.

Während es sich bei dieser Art der Luftreinigung lediglich um einen Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs und ev. noch um die Vernichtung des Kohlendioxyds handelt, ist die Wirkung des im folgenden zu besprechenden Ozons eine weit tiefergehende.

Das Ozon besitzt in der kosmetischen Chemie fast ausschließlich nur zwei Anwendungsgebiete. Einmal wird es in großem Maßstabe und mit guten Erfolgen zur Sterilisation von Trinkwasser benutzt, und zweitens ist es, allerdings mit noch bestreitbarem Erfolge, zur Luftdesinfektion und -Verbesserung herangezogen worden. Die wenigen Arbeiten und Methoden, die außerdem Ozon in die Chemie der Kosmetik einbeziehen, sind sehr gering und ohne Bedeutung im Verhältnis zu der großen Anzahl, die die beiden erwähnten Anwendungsgebiete bearbeiten. Andererseits ist die Zahl und der Umfang der Arbeiten über das Ozon als Wasser- und Luft-Desinfektionsmittel so gewaltig, daß ich nur einen Überblick über die Resultate zu geben vermag, zumal auch eine erschöpfende Behandlung dieser auf der Grenze des Gebietes der Kosmetik liegenden Probleme von vornherein unangebracht scheint.

Die Verwendung des Ozons zur Sterilisation des Trinkwassers ist zwar nicht neueren Datums, sie geht schon bis auf die Arbeiten von Emich⁴⁾ zurück, sie ist aber erst durch die umfangreichen Untersuchungen der Firma Siemens & Halske in den letzten Jahrzehnten technisch brauchbar gestaltet worden. 1898 wurde von der Firma in Martinikenfelde bei Berlin eine Versuchsstation errichtet, die mit bestem Erfolge arbeitete und die Grundlagen schaffte für die in den nächsten Jahren in Königsberg i. Pr., Wiesbaden-Schierstein, Paderborn, St. Petersburg, Nizza u. a. O. für die Praxis gebauten großen Ozonwasserwerke. Außer der erwähnten Fabrik sind in neuerer Zeit noch andere Firmen an der Vervollkommnung der Trinkwasserreinigung mit Ozon beteiligt, das Prinzip der Methode ist aber stets das gleiche geblieben.

Das vorgereinigte Wasser wird im Gegenstrom in Türmen oder in Emulsionsapparaten mit der ozonisierten Luft in Berührung gebracht. Da das überschüssige Ozon nur zum geringsten Teile vom Wasser gelöst wird, die Hauptmenge aber in den Betrieb zurückwandern kann, da ferner das im Wasser gelöste Ozon sehr bald zerfällt, indem es bei seiner Zersetzung lediglich Sauerstoff bildet, so ist das Verfahren relativ sehr einfach und ohne unangenehme Begleiterscheinungen. Immerhin sind durch die Art des zu ozonisierenden

¹⁾ Vgl. Kaßner, P. C. H. 40, 307 (1899); Ch. Z. 23 R. 180 (1899).

²⁾ s. o.

³⁾ Vgl. z. B. The Roessler & Hasslacher Chemical Company, DRP. 189519 (18. 5. 1906); C. 1907 II, 1817; Bamberger, Böck und Wanz, DRP. 168717 (3. 3. 1904); 176506 (23. 4. 1905); 208565 (6. 6. 1908); C. 1906 I, 1210; 1907 I, 141; 1909 I, 1371.

⁴⁾ M. 6, 89 (1885).

Wassers bestimmte Modifikationen notwendig. Ein Eisengehalt des Wassers muß vor der Ozonbehandlung entfernt werden, da er leicht zur Bildung von rotbraunen Eisenoxyden Veranlassung geben kann. Andererseits berichtet Rotten¹⁾, daß die Einwirkung des Ozons in Gegenwart von Eisen besonders günstig ist. Diese Meinungsverschiedenheit ist aber wohl zu erklären. Einmal kommt es auf die Menge und die Verbindungsform des Eisens an, die doch sehr verschieden sein können, und andererseits wird auch von anderen Seiten bestätigt, daß Ozon nur in Gegenwart bestimmter Verunreinigungen energisch wirkt. Es scheint hier ähnlich wie beim Wasserstoffsuperoxyd nötig zu sein, daß irgendwelche Stoffe vorhanden sind, die das Ozon katalytisch zersetzen, damit neben der rein oxydativen Wirkung des Ozons selbst auch wieder der aktive oder atomistische Sauerstoff seine Desinfektionskraft ausüben kann.

Jedenfalls hat sich Ozon bei der Sterilisation des Trinkwassers eine hervorragende Stellung erworben. Seine Anwendung ist nur durch den etwas hohen Preis der Ozoneerzeugungsanlagen beschränkt. Man ist aber in der Technik mit Erfolg weiter bemüht, diesen Übelstand zu beseitigen, so daß wir in Zukunft mit einer Vermehrung der Ozonwasserwerke werden rechnen können.

Zu erwähnen ist hier ein Vorschlag von Ickert²⁾, das Wasser in Schwimmbädern durch Ozonisation trotz der durch die Benutzung andauernden Verseuchung mit Bakterien in einer praktisch völlig genügenden Reinheit zu erhalten. Da er als Kosten nur 3 Pf. für 1 cbm Wasser berechnet, so wäre das Verfahren in der Tat einer allgemeinen Beachtung wert.

Während das Ozon sich demnach zur Wassersterilisation durchaus eignet, hat es sich überraschenderweise zur Reinigung und Desinfektion der Luft nicht so uneingeschränkt bewährt und eingeführt. Die Verhältnisse liegen hierbei auch bedeutend ungünstiger. Während man bei der Sterilisation von Trinkwasser jede beliebige Ozonkonzentration verwenden kann, da der Überschuß an Ozon bis zum Gebrauch des Wassers längst wieder zersetzt ist, darf man bei der Luftsterilisation ein bestimmtes Maß nicht überschreiten, wenn man unangenehme Wirkungen auf den menschlichen Organismus vermeiden will. Ferner kommt hinzu, daß wir bei der Sterilisation des Wassers den Hauptwert auf die Abtötung der Keime legen, während wir bei der Luftsterilisation und -reinigung auch möglichst eine Vernichtung der unangenehmen Gerüche anstreben.

Ich kann und darf auch hier nur kurz die Resultate der unzähligen, vorliegenden Arbeiten streifen. Einmal liegt dieses Gebiet schon fast jenseits der Grenze der Kosmetik, andererseits spielt die reine Chemie in ihm wie in dem vorigen Abschnitt über die Anwendung des Ozons auch nur eine untergeordnete Rolle³⁾.

Was zunächst die eigentliche Sterilisation der Luft, d. h. die Abtötung der vorhandenen Keime anbetrifft, so kann man leider auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials nicht annehmen, daß sie bei der in der Lüftung praktisch möglichen Ozonkonzentration eine auch nur annähernd vollkommene ist. Darüber läßt sich allerdings nach wie vor streiten, ob man praktisch die erreichte Sterilisation ausreichend findet oder nicht.

Nicht viel besser liegen die Verhältnisse bei der Beseitigung geruchstörender, unorganisierter Materie in der Luft.

Genaue Untersuchungen mit den am meisten in Betracht kommenden Körpern haben ergeben, daß die Einwirkung des stark verdünnten Ozons auf Ammoniak, Trimethylamin, Buttersäure, Baldriansäure, Indol, Skatol, Schwefelwasserstoff oder Merkaptan stets nur eine teilweise ist. Nur geringe Mengen werden entweder zerstört oder in angenehmer riechende oder geruchlose Stoffe verwandelt. Wenn trotzdem dem Ozon immer wieder eine die Luft reinigende Wirkung zugeschrieben wird, so liegt das daran, daß das Ozon durch seinen in der Verdünnung äußerst angenehmen und erfrischenden Geruch die übelriechenden Stoffe verdeckt und dadurch eine reine Luft dem Menschen vortäuscht. Einer der bedeutendsten Chemiker auf dem Gebiete der Ozonluftdesinfektion, mit dem ich speziell über die Unsicherheit der Wirkung des Ozons in der Lüftung sprach, konnte mir diese subjektive Täuschung nur bestätigen. Nicht mit Unrecht meinte er aber, daß es schließlich besser sei, in einem Theater oder Konzertraum das Gefühl der Reinheit der Atmosphäre zu haben, auch wenn diese gar nicht vorhanden wäre, als deshalb darauf zu verzichten und schlechte Luft einzuatmen, weil die Reinigung nicht eine tatsächliche ist. Das ist durchaus zu bestätigen, zumal das Ozon nach den neueren Forschungen in den angewendeten Konzentrationen auf den menschlichen Organismus nur günstig einwirkt. Ich

¹⁾ DRP. 107984 (1898); C. 1900 I, 930.

²⁾ J. Gasbel. 59, 408 (1916); Ch. Z. 41 R. 325 (1917).

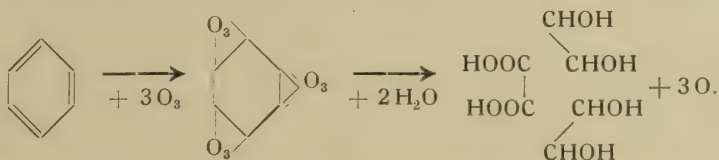
³⁾ Eingehender finden sich Angaben in Fonrobert, Das Ozon, bei Ferdinand Enke, Stuttgart 1916.

muß auch an dieser Stelle energisch der mancherorts geäußerten Ansicht entgegentreten, daß das Ozon giftig sei und hustenreizend oder schädlich wirke. Das trifft lediglich für hohe Ozonkonzentrationen zu. In starker Verdünnung hat Ozon in der Luft einen angenehmen, erfrischenden Geruch und einen keineswegs schädlichen Einfluß auf den menschlichen Organismus, wie ich es durch lange Versuche am eigenen Körper nur bestätigen kann. Ich muß das hervorheben, da man die Giftigkeit des Ozons auch als Beweis angeführt hat gegen die „ozonreiche Atmosphäre“ der Kur- und Badeorte, über die ich mich bereits ausgelassen habe. Trotzdem ist vor einer allzu weitgehenden Anwendung des Ozons in der Lüftung vorläufig noch abzuraten, bis weitere, eingehende Untersuchungen weitere Aufklärungen gebracht haben. Es liegt eben auch die Gefahr vor, daß durch den Ozonzusatz die natürliche Warnung, die die Gerüche bestimmter, schädlicher Körper ausüben, verdeckt wird. In solchen Fällen wird man dann leicht dem Ozon schädliche Wirkungen zuschreiben, die einem ganz anderen Körper eigentlich zukommen. Auf die Frischhaltung von Nahrungsmitteln u. dgl. in Kühlräumen mit Ozon möchte ich hier nur hingewiesen haben.

Uns interessieren höchstens noch einige Anwendungen des Ozons zur Herstellung in der Kosmetik empfohlener Desinfektionsmittel.

Weyl¹⁾ leitet ozonhaltige Gase längere Zeit in Seifenlösungen oder Seifenleim ein. Da er dann erst die Flüssigkeiten eindampft, so ist in dem fertigen Präparat von Ozon sicher nichts mehr zu erwarten, im Gegenteil, Ozon wird auf Seifen zersetzend einwirken unter Bildung von freien Fettsäuren. In der Patentbeschreibung wird direkt darauf hingewiesen, daß die neutrale Reaktion stets zu erhalten ist. Es sollen demnach die sauren Zersetzungsprodukte der Seifen erneut neutralisiert werden. Weyl²⁾ leitet später Ozon in auf mindestens 60° erwärmtes Benzol ein und empfiehlt das entstehende Produkt als keimtötendes Desinfektionsmittel.

Chemisch ist die Methode nicht ganz erklärlich. Bei Anwendung starken Ozons entsteht nach Harries und Weiß³⁾ über ein sehr explosives Ozonid als Zwischenprodukt Glyoxal, bzw. dessen Oxydationsprodukte:



Da Weyl bei hoher Temperatur arbeitet, ist mit dem sofortigen Abbau des entstehenden Ozonids zu rechnen. Die beobachtete Desinfektionswirkung ist also höchstens gebildeten Oxydationsprodukten des Glyoxals zuzuschreiben. An eine haltbare Lösung des Ozons in Benzol ist bei der Temperatur von 60° auch auf keinen Fall zu denken. In gleicher Weise sind die meisten medizinisch empfohlenen, mit Ozon bereiteten Präparate zu beurteilen. Entweder, wenn die verwendeten Grundkörper wirklich Ozon zu lösen vermöchten, ist es ausgeschlossen, daß das zunächst vorhanden gedachte Ozon auf dem langen Wege vom Produzenten zum Konsumenten auch nur zum Teil erhalten bliebe, oder es werden von vornherein Körper mit Ozon behandelt, die gegen dieses überhaupt nicht beständig sind. Es würde sich dann bei wirklich beobachteten Erfolgen nicht mehr um Ozonwirkungen, sondern um die Eigenschaften der entstandenen Zersetzungsprodukte handeln.

Da Ozon auch nur in minimalen Mengen wasserlöslich ist, und da solche Lösungen, die als Ozonwasser wiederholt, aber ganz zu Unrecht angepriesen worden sind, sich äußerst schnell zersetzen, so ist auch von der Ozonwirkung in dem von Wolff⁴⁾ hergestellten Präparat nicht viel zu erwarten, der 3%iges Wasserstoffsperoxyd mit 0,7—0,8% Natriumchlorid versetzt und dann die Lösung erst mit Sauerstoff sättigt, um sie nachher unter Druck in einem mit ozonhaltigem Gas gefüllten Raum zu versprühen. Die Lösung soll angeblich haltbar sein und so gut sterilisieren und oxydieren, daß sie verdorbenes Fleisch wieder genußfähig macht.

Günstiger zu beurteilen ist die von Borgas⁵⁾ vorgeschlagene Behandlung von Wunden mit ozonisierter Luft oder besser, um Nitritbildung zu vermeiden, mit ozonisiertem, reinem Sauerstoff. Eine desinfizierende Wirkung wird hier sicherlich erreicht werden, aber es ist nicht recht einzusehen, weshalb man die technisch doch nicht einfache Behandlungsweise mit einem Gase wieder einzuführen sucht, nachdem in den festen

¹⁾ DRP. 126292 (26. 10. 1898); C. 1901 II, 1288.

²⁾ DRP. 135898 (24. 3. 1901); C. 1902 II, 1235.

³⁾ B. 37, 3431 (1904); C. 1904 II, 1111; A. 343, 311 (1905); C. 1906 I, 542. S. a. Valentin Weiß, Inaug.-Diss. Kiel 1905.

⁴⁾ DRP. 297335 (11. 2. 1914); C. 1917 I, 982.

⁵⁾ J. P. Ch. (7) 14, 140 (1916); C. 1916 II, 946.

Wasserstoffsuperoxydverbindungen eine ganze Reihe geeigneter Körper gefunden worden sind, die in der Anwendung äußerst handlich und hochprozentig an aktivem Sauerstoff sind. Auch von der Anwendung von mit Ozon gesättigtem Wasser nach Bordas, Guyot¹⁾ u. a. ist bei der geringen Löslichkeit des Ozons in Wasser wenig Erfolg zu hoffen. Meistens haben die beobachteten guten Resultate andere Ursachen als die Wirkung des aktiven Sauerstoffs oder Ozons.

g) Der Sauerstoff in Wasch- und Wäschebleichmitteln.

Die bedeutendste praktische Anwendung haben die sauerstoffabspaltenden Stoffe als Zusatz zu Wasch- und Bleichmitteln zum Reinigen der Wäsche und sonstiger Kleidungsstücke gefunden.

Die Versuche, die Rasenbleiche der Wäsche auf irgendeine Art und Weise zu ersetzen, gab Veranlassung zur sog. Chlorbleiche und zur Verwendung der schwefligen Säure. Aber die unangenehmen, die Fasern zerstörenden Nebenerscheinungen dieser Bleichmittel haben nie ihre allgemeine Beliebtheit und Anwendung ermöglicht.

Mit der Erkenntnis, daß die Rasenbleiche in Gegenwart von viel Wasser eine durch primär entstandenes Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufene Sauerstoffbleiche sei, führte naturgemäß zu der künstlichen Verwendung sauerstoffabgebender Mittel. Ihrer allgemeinen Einführung traten aber zunächst noch erhebliche Schwierigkeiten entgegen, die sich größtenteils mit den bereits erwähnten, allgemeinen Begleitscheinungen der zur Verfügung stehenden Körper decken, wie wir sie immer wieder festgestellt haben, zum Teil aber auch in der hohen Preislage der Ausgangsmaterialien eine Erklärung finden. Überall, wo es lediglich gilt, Körper zu bleichen, wird fast ausnahmslos Wasserstoffsuperoxyd verwendet, wobei man meistens zur Erhöhung der Bleichwirkung Ammoniak zusetzt, um eine schnelle und gleichmäßige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und Bildung von aktivem Sauerstoff zu erzielen. Nach Golodetz und Benedix²⁾ werden direkt Katalysatoren, wie z. B. Oxydase, zur schnellen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zugegeben. Trotz der unbestreitbaren Vorzüge der Sauerstoffbleiche mit Wasserstoffsuperoxyd vor anderen Methoden wird sie aber auch heute noch nicht allgemein angewandt, da sie³⁾ immer noch im Vergleich zu anderen Methoden zu kostspielig ist.

Da ich bei der Anwendung der Sauerstoffbäder eine starke Bleichwirkung des Sauerstoffs auf die menschliche Haut in Frage zu stellen glaubte, muß ich hier auf den prinzipiellen Unterschied zwischen einem Sauerstoffbad und einem Waschen von Wäsche in einem sauerstoffabspaltenden Medium hinweisen. Während der menschliche Körper erst mit dem Sauerstoff in Berührung kommt, der sich in Perlen gasförmig an der Haut absetzt — ein Eindringen der Badeflüssigkeit in die Haut ist nicht anzunehmen —, saugt sich die Wäsche bis in die feinsten Poren voll von sauerstoffabgebendem Material. Der Sauerstoff entwickelt sich erst beim Anwärmen erheblich und kann tatsächlich in statu nascendi große Bleichwirkungen hervorrufen.

Die Literatur über das Kapitel der Sauerstoffwaschmittel von den ersten schüchternen Versuchen an bis zu der heutigen Vervollkommnung kann ich im Rahmen dieses Werkes natürlich nur streifen.

Das erste Sauerstoffbleichpräparat bestand nach einem Patent von Castner⁴⁾ aus Natriumsuperoxyd und ein oder mehreren, neutralen Salzen der Erdalkalimetalle.

Da Wasserstoffsuperoxyd einmal zu teuer war, sodann auch infolge seiner geringen Konzentration für Waschmittel nicht in Frage kam, so war man zunächst ganz auf das Natriumsuperoxyd angewiesen. Die große Schädlichkeit des daraus sich bildenden Natriumhydroxyds versuchte man durch genügende Zusätze von Bikarbonat, Stearinmehl oder, wie z. B. in dem oben angeführten Patent, durch Zusatz von Erdalkalimetallsalzen u. a. zu paralysieren. Noch größere Schwierigkeiten bereiteten die Gefährlichkeit und die geringe Haltbarkeit des Präparates. In den ersten Jahren der Verwendung von Natriumsuperoxyd als Zusatz zu Waschmitteln sind wiederholt Explosionen und kleine Brände verursacht worden, wenn entgegen der Vorschrift das Natriumsuperoxyd unsachgemäß angewandt wurde und z. B. in trockenem Zustande mit feuchter Wäsche in Berührung kam.

Nach Haase⁵⁾ wird das Natriumsuperoxyd, das am besten noch mit Pottasche, Kochsalz u. dgl. verdünnt ist, in Stearin ganz eingeschmolzen. Die Stearinschale schmilzt dann beim Einbringen in warmes Wasser und bringt durch den nunmehr möglichen Wasser-

¹⁾ J. P. Ch. (7) 14, 41 (1916); C. 1916 II, 511.

²⁾ DRP. 279863 (1. 8. 1912); C. 1914 II, 1212.

³⁾ Vgl. Kind, Färber-Ztg. 25, 93 (1914); Z. Ang. 27 II, 440 (1914).

⁴⁾ DRP. 74113 (29. 7. 1892); B. 27 R. 533 (1894).

⁵⁾ DRP. 190140 (29. 12. 1906); C. 1907 II, 1946.

zutritt zum Natriumsuperoxyd die Reaktion in Gang¹⁾. Statt der Verwendung der genannten Verdünnungsmittel schlagen Foersterling und Philipp²⁾ vor, das Superoxyd zu schmelzen und die so entstehenden, kompakteren Massen zu verwenden. Auch ein Pressen zu Tabletten soll nach Moll³⁾ zum gleichen Ziel führen. Nach einem englischen Patent⁴⁾ soll das mit Kalisalpete verschmolzene Natriumsuperoxyd eine auch in gepulverter Form haltbare Masse ergeben.

Gruner⁵⁾ setzt die Feuergefährlichkeit des Natriumsuperoxyds dadurch herab, daß er es mit Tetrachlorkohlenstoff anrührt und als feuchtes Pulver oder als Paste in den Handel bringt. Bei dem hohen spez. Gewicht des Tetrachlorkohlenstoffs sinkt der Brei in Wasser unter und zersetzt sich gleichmäßig. Statt des Tetrachlorkohlenstoffs benutzt er⁶⁾ später, um die Bildung von Metallseifen zu verhindern, Di-, Tri- oder Perchloräthylen. Diese Zusätze sind gleichzeitig auch brauchbare und nützliche Lösungsmittel für Harze, Fette usw. Scheitlin⁷⁾ mischt der Masse außerdem noch beträchtliche Mengen Kolophoniumpulver zu, um die Explosivität weiter herabzusetzen.

Statt der oben bereits genannten Mittel zur Neutralisation der entstehenden Mengen von Alkali werden nach Mehne⁸⁾ in Alkohol gelöste Fett- oder Harzsäuren, von anderen auch Borax oder selbst Borsäure⁹⁾ vorgeschlagen. In der Verwendung dieser Stoffe liegt der Übergang zu den Perboraten. Denn wenn auch an und für sich die Nachteile des Natriumsuperoxyds nach den verbesserten Methoden ziemlich behoben waren, so stellten doch die Persalze der Bor- und anderen Säuren ein so ausgezeichnetes Material da, daß es ihnen mit Leichtigkeit gelang, die Natriumsuperoxydwashmittel zu verdrängen. Vom sozialen Standpunkt aus ist die Überwindung der Natriumsuperoxydpräparate nur zu begrüßen. Abgesehen davon, daß es allerdings erreicht war, dieselben völlig unschädlich im Gebrauch zu gestalten, so war diese Unschädlichkeit doch stets an eine bestimmte Arbeitsweise gebunden, die von den Konsumenten doch leider nie ganz eingehalten wurde und deshalb immer wieder zu unliebsamen Weiterungen führte. In diesem Sinne ist es vielleicht auch zu verstehen, daß in mehreren Bundesstaaten Deutschlands Warnungen vor dem Gebrauch oder gar Verbote der Anwendung von Natriumsuperoxyd-haltigen Waschmitteln ergingen¹⁰⁾.

Die Darstellung der reinen Perboratverbindungen, besonders des Natriumperborats und des Perboraxes, haben wir bereits ausführlich besprochen, auch einige andere Produkte unbestimmter Zusammensetzung erwähnt. Von den vielen Methoden, die speziell für die Herstellung perborathaltiger Waschmittel empfohlen worden sind, mögen folgende hier besonders erwähnt werden¹¹⁾,

Die Chemischen Werke vorm. Dr. H. Byk¹²⁾ raten vor allen Dingen, die für Wäschereizwecke verwendeten Perborate durch Erhitzen auf etwa 50° zu trocknen. Dabei muß man aber sehr darauf achten, daß das entweichende Wasser sofort, ev. durch Verwendung von Vakuum, entfernt wird. Statt dieser Entwässerung, sowohl der Perborate¹³⁾ als auch anderer Perverbindungen¹⁴⁾, kann man noch einfacher wasserentziehende Salze zusetzen¹⁵⁾.

Eine wesentliche Erhöhung der Beständigkeit der Perborate erzielt Hoepner¹⁶⁾ dadurch, daß er sie mit kieselaurer Alkalilösung mischt. Dann wird durch Zusatz einer anorganischen Säure die Kieselsäure ausgefällt, die nun in gallertiger Form die Perverbindungen mechanisch völlig umhüllt und nach dem Trocknen sehr gut schützt. Durch dieses neue Verfahren wird z. B. auch dem Übelstand abgeholfen, daß die Persalze auf die zugesetzten Seifen oxydierend einwirken und sie ranzig machen. Einen ähnlichen Weg schlagen die Chemischen Werke vorm. Dr. H. Byk¹⁷⁾ ein. Sie gehen von Borax und

¹⁾ Vgl. auch Haase, DRP. 191878 (4. 1. 1907) und 191887 (13. 1. 1907); C. 1908 I, 182 und 183.

²⁾ DRP. 193560 (15. 2. 1905); C. 1908 I, 907.

³⁾ DRP. 134232 (4. 6. 1899).

⁴⁾ Engl. P. 30185/1910.

⁵⁾ DRP. 216898 (29. 2. 1908); C. 1910 I, 698.

⁶⁾ DRP. 219042 (3. 11. 1908); C. 1910 I, 970.

⁷⁾ DRP. 228081 (25. 12. 1909); C. 1910 II, 1576.

⁸⁾ DRP. 231376 (23. 4. 1908); C. 1911 I, 766.

⁹⁾ Vgl. auch Meerkott und Stanley, Seifensieder 41, 702 (1914).

¹⁰⁾ Z. B. in Lübeck, s. P. Ztg. 63, 175 (1918).

¹¹⁾ Vgl. Fuhrmann, Ch. Z. 35, 1022 und 1038 (1911); C. 1911 II, 1493; Bauer, Seifensieder 39, 1133, 1182 und 1209 (1912); C. 1912 II, 2155.

¹²⁾ DRP. 268814 (15. 4. 1908); C. 1914 I, 505.

¹³⁾ DRP. 243368 (15. 4. 1908) und 245221 (15. 4. 1908); C. 1912 I, 617 und 1266.

¹⁴⁾ DRP. 247988 (12. 3. 1910); C. 1912 II, 208.

¹⁵⁾ DRP. 250522 (25. 8. 1910); C. 1912 II, 1168.

¹⁶⁾ DRP. 232703 (15. 12. 1909); C. 1911 I, 1088.

¹⁷⁾ DRP. 236881 (22. 9. 1908) und 238104 (6. 10. 1908); C. 1911 II, 314 und 1077

Natriumsuperoxyd aus; beide Stoffe werden vorsichtig unter 70° zusammengeschmolzen. Das so erhaltene, in der Kälte zähflüssige Gemisch wird durch Zusatz von Borsäure, die das entstandene Natriumhydroxyd bindet, fest gemacht. Hierbei setzt man zweckmäßig noch kiesel-saure Salze zu. Man kann auch fertig gebildetes Perborat mit kiesel-sauren, phosphorsäuren oder anderen Salzen ohne nennenswerten Verlust an aktivem Sauerstoff zusammenschmelzen¹⁾ und dadurch das Perborat einhüllen. Statt der Salze kann man sogar auch Seifen²⁾ oder noch besser hochmolekulare Fettsäuren³⁾ verwenden. Besonders nach dem letzten Verfahren sollen Produkte ohne jede Ätzwirkung entstehen, da alle vorhandenen Mengen Natriumhydroxyd sofort durch die Fettsäuren abgesättigt werden und dabei nur Seife bilden.

Auch durch Vermischen des fertigen Perborats mit weiteren Mengen Borax oder durch gemeinsames Auskristallisieren mit Borax hat die Berliner Chemische Fabrik⁴⁾ versucht, sehr stabile Produkte darzustellen.

Da es bei den zum Waschen und Bleichen verwendeten Präparaten auch darauf ankommt, daß der Sauerstoff möglichst erst bei höherer Temperatur abgespalten wird, empfehlen die Chem. Werke vorm. Dr. H. Byk⁵⁾ einen Zusatz von kristallisiertem Zinnchlorid. Auch durch Verwendung von Perphosphaten statt der Perborate erhält Siebold⁶⁾ in der Wärme beständige Produkte.

Wenn wir nun auch auf Grund des vorliegenden Materials sagen können, daß ein gutes, haltbares und sozusagen neutrales, sauerstoffabgebendes Waschmittel heute technisch in größtem Maße darstellbar ist, so müssen wir doch bei der Betrachtung der Anwendung und der Wirkungsweise der Sauerstoffwaschmittel darauf hinweisen, daß die Akten über dieses Kapitel noch nicht geschlossen sind.

Wenn Benz⁷⁾ als die unschädlichste Art des Bleichens die Behandlung durch Einwirkung von Luft, Licht und Feuchtigkeit bezeichnet, von den chemischen Mitteln nur die nahezu neutralen duldet, und Chlorkalk, Bleichsalz und Natriumsuperoxyd ganz verwirft, so ist dagegen kaum etwas zu sagen. Dagegen ist nicht recht einzusehen, weshalb man der Einführung der mit Perboraten usw. hergestellten, Sauerstoff abspaltenden Wasch- und Bleichmittel immer wieder Widerstand entgegensetzt, da es eine erwiesene Tatsache ist, daß bei der Rasenbleiche aktiver Sauerstoff das wirksame Agens ist. Während man die Rasenbleiche als etwas Gegebenes und von vielen Generationen genügend Erprobtes hinnimmt, unterwirft man die Sauerstoffwaschmittel usw. experimentellen Untersuchungen, die sich z. T. weit von den normalen Verhältnissen entfernen und daher zu Urteilen Veranlassung geben, die in ihrer krassen Form auf keinen Fall aufrecht erhalten werden können. Zu diesen ungünstigen Urteilen sind natürlich nicht solche zu rechnen wie das von Kraiss⁸⁾, der über die Farbenveränderung und -verluste bei Anwendung der Sauerstoffwaschmittel klagt. Diese Stoffe sind aber doch nur für weiße Wäsche berechnet und sind doch gerade wegen dieser großen Bleichkraft so wertvoll. Dagegen möchte ich auf die an und für sich bemerkenswerten Befunde von Heermann⁹⁾ hinweisen, der in systematischer Arbeit besonders den Einfluß des Schmutzes auf die Wirkung des Sauerstoffs untersucht und zu dem Ergebnis kommt, daß beschmutzter Stoff ganz allgemein durch Sauerstoffwaschmittel ganz erheblich mehr angegriffen wird, als durch Alkali, Wasserglas oder durch ganz lebhaftes Bürsten. Im besonderen stellt er fest, daß der Schmutz in vielen Fällen als Sauerstoffüberträger wirkt und unter Umständen, wie bei Spuren von Kupfersalzen, derartige verheerende Folgen auslöst, daß direkt von einem „Sauerstofffraß“ gesprochen werden kann. Es erklären sich nach ihm auf diese Art nicht nur die stets günstig verlaufenen Probeversuche mit reinen Wäschestücken¹⁰⁾, sondern auch die manchmal ganz unvermittelt auftretenden Mißerfolge¹¹⁾. Auch Grün und Jungmann stellen ganz allgemein fest, daß die absolute Festigkeitsabnahme bei Gegenwart von Perborat in fast allen Fällen größer ist, als bei Verwendung perboratfreier Waschmittel.

Daß Metalle sehr störend wirken können, zeigt schon eine Bemerkung von Kind¹²⁾, nach der man beim Bleichen mit Perborat Metalle vermeiden soll, damit nicht Oxyzellulose

¹⁾ DRP. 238338 (6. 10. 1908); C. 1911 II, 1077.

²⁾ DRP. 253331 (29. 10. 1908); C. 1912 II, 1170.

³⁾ DRP. 254210 (6. 11. 1908); C. 1913 I, 359.

⁴⁾ DRP. 250262 (30. 11. 1907); C. 1912 II, 978.

⁵⁾ DRP. 271155 (10. 3. 1911); C. 1914 I, 1128.

⁶⁾ DRP. 279306 (23. 4. 1913); Z. Ang. 27 II, 734 (1914).

⁷⁾ Z. öff. Ch. 16, 169 (1910); C. 1910 II, 117.

⁸⁾ Ch. Z. 33, 1020 (1909).

⁹⁾ Ch. Z. 42, 85 (1918); Seifensieder 45, 151 (1918); C. 1918 I, 1097.

¹⁰⁾ Vgl. z. B. Seifensieder 39, 439 und 663 (1912).

¹¹⁾ Grün und Jungmann, Seifenfabrikant 37, 507ff (1917); C. 1918 I, 313.

¹²⁾ D. Färberzeitung 1911, Nr. 42/44; Seifensieder 39, 269 (1912); Ch. Z. 36 R. 114 (1912).

in größerer Menge gebildet werde. Es ist aber das Verdienst Heermanns, gezeigt zu haben, daß schon so minimale Mengen von $\frac{1}{50\,000}$ — $\frac{1}{100\,000}$ mg metallisches Kupfer genügen können, um bei einer einmaligen Behandlung mit Perboratlösungen Löcher in der Wäsche zu erzeugen. Nach diesen Befunden ist es seiner Meinung nach dringend geboten, den Einfluß anderer Schmutzbestandteile erst genau zu erforschen, ehe man fortfährt, die Sauerstoffwaschmittel weiter ausgiebig zu verwenden. Er möchte sogar auf Grund des vorliegenden Beweismaterials jede Verwendung der Sauerstoffwaschmittel untersagen. Demgegenüber kann man aber wohl berechtigterweise die Frage aufwerfen: Wie kommt es nur, daß man von dieser kaum zu glaubenden Wirkung der Sauerstoffwaschmittel bisher nicht allzu viel gehört hat, obwohl sicher die mit Sauerstoffwaschmitteln behandelten Wäschestücke in die Millionen gehen? Mit Recht macht Pfleger¹⁾ daher darauf aufmerksam, daß man nach den Versuchen Heermanns nicht gleich die Resultate verallgemeinern soll. Schließlich haben sich die Sauerstoffwaschmittel in der Praxis so sehr bewährt, sie ersetzen so weitgehend die Rasenbleiche, die doch in den Städten nur noch wenigen Leuten zur Verfügung steht, daß man selbst dann, wenn wirklich die Gewebeschädigung relativ etwas größer sein sollte, diese eher in Kauf nehmen wird als mit halbreiner Wäsche sich zu behelfen. Ohne mich weiter auf den Streit um das Für und Wider der Benutzung von Sauerstoffwaschmitteln²⁾ einzulassen, wäre es vielleicht erwünscht, alle in Gebrauch befindlichen Präparate zum Reinigen der Wäsche noch einmal einer systematischen und vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Unter Berücksichtigung der Vor- und Nachteile jedes Mittels würden die Sauerstoffwaschmittel sicherlich nicht allzu ungünstig abschneiden.

Wie bei allen bisher besprochenen Sauerstoffpräparaten bot auch bei den Waschmitteln die leichte Zersetzlichkeit der sauerstoffabspaltenden Stoffe gewisse Schwierigkeiten.

Schon bei der Besprechung der Herstellung der Produkte sind verschiedene Methoden erwähnt, die ein besonders haltbares Präparat liefern sollen. Es liegen eine ganze Anzahl Arbeiten vor, die sich mit der Haltbarkeit der Sauerstoffwaschmittel beschäftigen. Im allgemeinen kann man sagen³⁾, daß reines Perborat haltbarer ist als jedes Gemisch mit irgendwelchen Stoffen. Zersetzend wirken Feuchtigkeit, auch als Kristallwasser in den Zusätzen, Eisenoxyd, Metalloxyde allgemein u. a. m.; nach Boßhard und Zwicky sind Soda und Pyrophosphat indifferent, ebenso reine, Metallsalz-freie Seifen und Kieselsäure. Es würde zu weit führen, wollte ich auf die verschiedenen Arbeiten über den Einfluß der Zusätze auf die Haltbarkeit der Sauerstoffwaschmittel näher eingehen. Immerhin sind auf diesem Gebiete noch manche Fragen eingehender zu untersuchen und ihrer Lösung näher zu bringen. Es ist schließlich selbstverständlich, daß man zur Herstellung sauerstoffhaltiger Waschmittel möglichst Stoffe vermeidet, die durch Oxydation leicht Veränderung erleiden. Um nur ein Beispiel zu nennen, ist es nach Fuhrmann⁴⁾ nicht tunlich, Perboratwaschpulver mit größeren Mengen ungesättigter Fettsäuren zu bereiten, da diese leicht, analog der Oxydation mit Permanganat, Hydroxyl anlagern. Wenn das auch von anderer Seite⁵⁾ bestritten wird, so ist die Möglichkeit doch nicht von der Hand zu weisen.

Daß schließlich alle Sauerstoffwaschmittel neben der Bleichwirkung eine mehr oder weniger große Desinfektionskraft besitzen, ist nach den Erörterungen über die Desinfektion mit aktivem Sauerstoff nicht zu bezweifeln.

Ich verweise hier deshalb nur auf die Arbeiten von Scheible⁶⁾ und Croner⁷⁾ und einige Angaben über die günstigen antiseptischen und desinfizierenden Wirkungen sauerstoffabgebender Seifen von Eichengrün⁸⁾ und über Sapozone⁹⁾; ich muß aber an dieser Stelle noch einige besondere Verfahren erwähnen, die sich speziell mit der Herstellung haltbarer Ozonseifen beschäftigen. Eingehende Notizen über den Stand der Herstellung

¹⁾ Ch. Z. **42**, 137 (1918); C. **1918** I, 1211.

²⁾ Bürstenbinder, Heermann, Henkel, Kind, Kunze, Leimdörfer und Wächter, Ch. Z. **42**, 159, 260, 284, 337 und 342 (1918); Seifensieder **45**, 217, 235, 257, 289, 333, 335, 424 (1918); C. **1918** II 488, 569 und 779.

³⁾ Vgl. z. B. Boßhard und Zwicky, Seifensieder **39**, 290 und 337 (1912); C. **1912** I, 1595; Ebrén, J. P. Ch. (7) **7**, 245 (1913); C. **1913** I, 1370; Jungkunz, Seifensieder **41**, 4 (1914).

⁴⁾ Seifensieder **39**, 163 (1912).

⁵⁾ Ebenda S. 198.

⁶⁾ Desinfektion **4**, 429 (1911); Seifensieder **39**, 496 (1912); **43**, 281 (1916); C. **1912** I, 1511.

⁷⁾ Lehrbuch der Desinfektion, S. 73 und 93ff.

⁸⁾ Z. Ang. **14**, 261 (1901); C. **1901** I, 793.

⁹⁾ P. Ztg. **52**, 202 (1907); C. **1907** I, 1450.

von Natriumsuperoxydhaltigen Seifen bis zum Jahr 1907 bringt Beltzer¹⁾. Das Natrium-superoxyd ist in neuerer Zeit naturgemäß durch haltbarere Sauerstoffpräparate ersetzt worden, wenn auch einige Produkte mit Natriumsuperoxyd, wie z. B. die Unnasche Pernatrolseife, recht haltbar und beliebt waren. Schon 1903 schlugen Gießler und Bauer²⁾ vor, nichtätzende, beim Auflösen in Wasser Sauerstoff entwickelnde Seifen durch Vermischen eines geeigneten Grundkörpers mit Perboraten oder Perkarbonaten herzustellen. Bei der Empfindlichkeit dieser Stoffe gegen längere Berührung mit Wasser und bei der großen Wasseraufnahmefähigkeit der Seifen war die Haltbarkeit dieser Seifen naturgemäß stark beschränkt.

Nach Wolfenstein³⁾ sollen sich peroxydhaltige Seifen herstellen lassen, ohne daß man Natriumperborat und Fettsäure verschmilzt, wenn man das in Wasser oder Alkohol fein verteilte Gemisch mit fertiger Seife versetzt. Diese emulgiert die Fettsäure und bringt sie bereits unterhalb ihres Schmelzpunktes mit dem Perborat in Reaktion. Es wird jedoch wiederholt bezweifelt, ob hierbei überhaupt Persalze der Fettsäuren entstehen⁴⁾.

Absolut haltbare, sauerstoffhaltige Seifen stellt dagegen die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler⁵⁾ her, indem sie die entwässerten Seifen mit den entsprechenden Persalzen gemischt so hohen Drucken (bis über 100 Atm.) aussetzt, daß die Masse völlig zusammenschmilzt und ein homogenes Ganzes bildet. Die erhaltenen Seifen sind nicht nur medizinisch wichtig, sondern dienen auch zum Waschen von Wolle ohne Kochen. Sie sind so haltbar, daß sie auch im Gebrauch bis auf den letzten Rest keinen Verlust an ihrem Gehalt an aktivem Sauerstoff zeigen.

Nur eine mechanische Wirkung übt der Sauerstoff in manchen sog. Schwimmseifen aus, die z. B. entweder⁶⁾ durch Zugabe eines sauerstoffabgebenden Körpers zu einem auf kaltem Wege verseifbaren Gemenge von Fett und Lauge erhalten werden, wobei der während der Selbsterhitzung der Seifenmasse entwickelte Sauerstoff die Seife porös und schwimmfähig macht, oder nach Kroning⁷⁾ durch einfaches Einleiten von gasförmigem Sauerstoff in den noch heißflüssigen Seifenleim.

Bei der großen Bedeutung, die die Sauerstoffwasch- und Bleichmittel gerade in den letzten Jahren erlangt haben, muß ich am Schluß dieses Kapitels noch ein paar Worte über die Bestimmung des in den Waschmitteln enthaltenen aktiven Sauerstoffs sagen, da hierfür z. T. besondere Methoden ausgearbeitet worden sind.

Im allgemeinen kommt nämlich der Nachweis oder die Bestimmung des in der Kosmetik verwendeten, reinen Sauerstoffgases so gut wie gar nicht in Betracht, so daß ich auf die dazu vielleicht benutzbaren Methoden nicht näher einzugehen brauchte. Handelt es sich z. B. lediglich um Bestimmung der Menge Sauerstoff, die irgendein Material liefert, so läßt sich diese nach der reinen Verdrängungsmethode leicht feststellen. Verunreinigungen des Sauerstoffs und ihre Bestimmung kann ich ebenfalls übergehen, da einmal die Anforderungen an die Reinheit des in der Kosmetik gebrauchten Sauerstoffs nicht übermäßig hoch gestellt werden brauchen, andererseits aber Sauerstoff in ausgezeichneter Güte in den Handel kommt oder nach den besprochenen Methoden darzustellen ist. Auch die Untersuchung der sauerstoffabgebenden Stoffe, des Wasserstoffsuperoxyds, der Perborate und der anderen Persalze, der Superoxyde, einschließlich des Ozons, lassen sich nicht mit wenigen Worten abhandeln, bieten auch auf dem speziellen Gebiete der kosmetischen Chemie fast nichts Charakteristisches, das in dieser Abhandlung unbedingt zu erwähnen wäre. Es muß hierbei auf die bekannten Handbücher der analytischen Chemie usw. verwiesen werden.

Nur einige wenige Spezialmethoden zur Bestimmung des sog. „aktiven“ Sauerstoffs in den sauerstoffabspaltenden Mitteln, besonders den Waschmitteln, wären zu erwähnen, obgleich auch sie nichts prinzipiell Neues bringen, sondern

¹⁾ Rev. 10, 312 (1907); C. 1907 II, 1871.

²⁾ D. R. P. 149335 (9. 5. 1903); C. 1904 I, 1087.

³⁾ Seifensieder 41, 603 (1914); DRP. Anm. W 37167 (28. 4. 1911).

⁴⁾ Vgl. z. B. Boßhard und Zwicky, Seifensieder 39, 290 und 337 (1912); C. 1912 I, 1595.

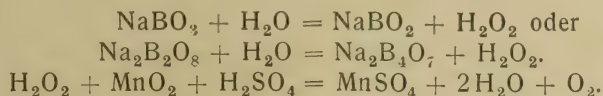
⁵⁾ DRP. 297164 (10. 6. 1914); C. 1917 I, 836.

⁶⁾ Österr. Pat. Anm. 2773/1906.

⁷⁾ D. R. P. 246479 (19. 11. 1910); C. 1912 I 1679.

meist nur bekannte Methoden verbessern oder lediglich praktische Apparaturen dafür empfehlen.

Die grundlegenden Arbeiten über die zweckmäßigsten Methoden lieferte Fuhrmann¹⁾. Er benutzt die Reaktionen mit Kaliumpermanganat oder mit Ferrosulfat. Nach Boßhardt und Zwicky²⁾ sind diese Methoden aber nicht genau genug. Sie ziehen die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs vor, der aus einer bestimmten Menge des Mittels mit Kaliumpermanganat oder Braunstein und Schwefelsäure entwickelt wird; z. B.:



Der dazu benutzte Apparat wird genau beschrieben³⁾. Er ähnelt im Prinzip einem von Jaubert⁴⁾ beschriebenen Apparat, der zu demselben Zwecke gebraucht werden sollte.

Moser und Seeling⁵⁾ arbeiteten eine neue Bestimmungsmethode mit Titantrichlorid aus, der sie eine besondere Exaktheit und allgemeine Anwendbarkeit nachsagen.

Litterscheid und Guggiari⁶⁾ finden alle bekannten Methoden für die Praxis wohl genügend; sie geben einige praktische Verbesserungen an und arbeiten noch eine neue Methode durch Bestimmung des Gewichtsverlustes nach der Sauerstoffabgabe mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure aus.

Schließlich sind noch die Arbeiten von Grün und Jungmann⁷⁾ zu erwähnen, die eine gewisse Unzuverlässigkeit der bisherigen „Einheitsmethoden“ in Gegenwart von Seifen feststellen und daher eine jodometrische Bestimmungsmethode vorschlagen. Diese soll auch durch Gegenwart von Saponinen nicht beeinflusst werden.

Eine Methode zur Bestimmung des Sauerstoffverlustes bei der Verwendung sauerstoffabgebender Bleich- und Waschmittel arbeiteten Grün und Jungmann⁸⁾ aus.

Da es sich im allgemeinen bei der Untersuchung der sauerstoffabspaltenden Stoffe und Gemische nur um eine Ermittlung der ungefähren Wirksamkeit handelt und nicht um feinste, hochwichtige Analysen, so ist wohl anzunehmen, daß die ausgearbeiteten Methoden alle mehr oder weniger den gestellten Anforderungen gerecht werden. Es wird allerdings noch weiterhin das Augenmerk darauf zu richten sein, ob nicht bestimmte Zusätze bisher nicht beobachtete Abweichungen hervorrufen.

Verzeichnis der in den Literaturnachweisen für die häufiger zitierten Zeitschriften benutzten Abkürzungen.

| | |
|-----------|---|
| A. | = Liebigs Annalen der Chemie. |
| A. ch. | = Annales de chimie et de physique. |
| Am. | = American chemical Journal. |
| Am. Ph. | = American Journal of Pharmacy. |
| Am. Phys. | = American Journal of Physiologie. |
| Am. Soc. | = Journal of the American chemical Society. |

¹⁾ Seifensieder 36, 101, 122, 149, 177 (1909); C. 1909 I, 875 und 876.

²⁾ Z. Ang. 23, 1153 (1910); C. 1910 II, 494.

³⁾ Über einen verbesserten Apparat vgl. Ch. Z. 38, 391 (1914); C. 1914 I, 2129.

⁴⁾ Rev. 1909, 63; C. 1909 I, 873.

⁵⁾ Fr. 52, 73 (1912); C. 1913 I, 655.

⁶⁾ Ch. Z. 37, 677 und 690 (1913); C. 1913 II, 306.

⁷⁾ Seifenfabrikant 36, 53 und 753 (1916); C. 1916 I, 1268; Z. Ang. 30 II, 110.

⁸⁾ Ch. Z. 42, 473 (1918).

| | |
|-----------------|---|
| Ap. Ztg. | = Apothekerzeitung. |
| Ar. | = Archiv der Pharmazie. |
| B. | = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. |
| B. Pharm. | = Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft. |
| Bkl. | = Berliner Klinische Wochenschrift. |
| Bl. | = Bulletin de la Société chimique de France. |
| C. | = Chemisches Zentralblatt. |
| C. r. | = Comptes rendus de l'Académie des Sciences. |
| Ch. Z. | = Chemiker-Zeitung. |
| D. M. W. | = Deutsche medizinische Wochenschrift. |
| DRP. | = Patentschrift des Deutschen Reiches. |
| El. Ch. Z. | = Elektrochemische Zeitschrift. |
| Fr. | = Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. |
| H. | = Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie |
| J. pr. | = Journal für praktische Chemie. |
| J. P. Ch. | = Journal de Pharmacie et de Chimie. |
| J. Phys. | = Journal of Physiologie. |
| M. | = Monatshefte für Chemie. |
| Med. Klin. | = Medizinische Klinik. |
| M. M. W. | = Münchener Medizinische Wochenschrift. |
| P. C. H. | = Pharmazeutische Centralhalle. |
| P. | = Poggendorfs Annalen der Physik. |
| Pat. V. St. Am. | = Patentschrift der Vereinigten Staaten von Amerika. |
| Ph. Post | = Pharmazeutische Post. |
| R. A. L. | = Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti). |
| Rev. | = Revue générale de Chimie pure et appliquée. |
| P. Ztg. | = Pharmazeutische Zeitung. |
| Soc. | = Journal of the chemical Society of London. |
| Z. a. Ch. | = Zeitschrift für anorganische Chemie. |
| Z. Ang. | = Zeitschrift für angewandte Chemie. |
| Z. El. Ch. | = Zeitschrift für Elektrochemie. |
| Z. Pat. Ther. | = Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. |

Kapitel 16.

Die Gifte in der Kosmetik.

Von Prof. Dr. med. C. Bachem-Bonn.

In der Kosmetik haben die Gifte seit alters her eine bedeutsame Rolle gespielt. Da es sich hier meist um Zubereitungen handelt, die der Pflege und Verschönerung des menschlichen Körpers dienen, war man in der Wahl der Mittel oft wenig vorsichtig und griff selbst zu Substanzen, die sogar bei sachgemäßer Anwendung die menschliche Gesundheit zu schädigen geeignet waren. Dazu kommt, daß die Kosmetika vielfach von Laienhand hergestellt und in den Handel gebracht werden, die über die giftigen Eigenschaften meist nicht oder nur unvollkommen orientiert ist.

Innerhalb dieses kurzen Abrisses kann auf die verschiedenen Definitionen des Begriffes „Gift“ nicht näher eingegangen werden. Die beste scheint mir die Erbensche Definition zu sein, welche lautet: Eine Substanz, die vermöge ihrer chemischen Konstitution in einem gegebenen Falle eine derartige Änderung des Chemismus auch nur eines Organs eines Lebewesens erzeugt, daß daraus eine wesentliche Schädigung irgendeiner notwendigen Funktion desselben (dauernd oder vorübergehend) resultiert, ist für dieses Lebewesen ein Gift. Im wesentlichen handelt es sich also um chemische Wirkungen auf den lebenden Organismus. Je nach dem Angriffspunkt der Giftwirkung hat man lokal und resorptiv wirkende Gifte zu unterscheiden. Für die Kosmetik kommen beide Arten in Frage.

Die Bedingungen für eine Giftwirkung seitens des Organismus sind sehr verschieden und richten sich nach Körpergewicht, Alter, Geschlecht, Allgemeinzustand (Ernährungszustand, Krankheit, Schwangerschaft usw.) sowie nach einer besonderen, im voraus nicht erkennbaren Empfindlichkeit (Idiosynkrasie). Seitens des Giftes selbst können die Wirkungsbedingungen verschieden sein je nach der Konzentration des Mittels, der Löslichkeit usw.

Den Verlauf der einzelnen Vergiftungen zu schildern bleibt den Lehrbüchern und Vorlesungen über Toxikologie überlassen; im folgenden (speziellen) Teil sollen jedoch bei jedem Präparat die Hupterscheinungen (Symptome), soweit sie uns hier interessieren, kurz gekennzeichnet werden. Je nach der Dauer des Verlaufs der Vergiftung unterscheidet man akute und chronische Vergiftungen; die Kosmetik hat sich mit beiden fast gleichmäßig zu beschäftigen.

Die Behandlung der meisten beim Gebrauch der Kosmetika entstehenden Vergiftungen wird in der Regel Sache des Arztes bleiben müssen und zwar schon deshalb, weil der Laie die Ursache für die Gesundheitsschädigung vielfach nicht in der Verwendung des betreffenden Kosmetikums sucht, da er ja in den meisten Fällen keine Ahnung von der Giftigkeit desselben hat.

Kosmetische Mittel geben auch häufig deshalb Anlaß zu Vergiftungen, weil ihre chemische Zusammensetzung — die, falls sie bekannt wäre, den Verkauf und die Benutzung ausschließen würde — auf den Packungen nicht genannt zu werden pflegt. Es dauert alsdann oft geraume Zeit, bis sich die Behörden des fraglichen Präparates annehmen und auf Giftstoffe analysieren lassen. Manchmal gelingt es dann noch durch Warnungen in Tagesblättern oder gesetzliche Maßnahmen dem Vertrieb Einhalt zu tun. Es bestehen zahlreiche Verbote der Anwendung bestimmter giftig wirkender Kosmetika, so z. B. das Gesetz, betr. Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887: zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mitteln zur Reinigung, Pflege und Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle) dürfen nicht verwendet werden: Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Kadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutt, Korallin, Pikrinsäure.

Alkalien und Säuren.

Unter den Alkalien haben für die Kosmetik Natriumkarbonat (und-bikarbonat) und Kaliumkarbonat praktische Bedeutung.

Natriumkarbonat,

kohlensaures Natrium, *Natrium carbonicum* und *Natr. carbon. crudum* (Soda) wird als Zusatz zu hauterweichenden Bädern verwendet. — Wenn auch die Soda bedeutend weniger als die Laugen und immerhin geringer als die Pottasche wirkt, so können dennoch auf der Haut nach ihrer Einwirkung geringe Substanzverluste oder andere leichte Ätzerscheinungen auftreten, besonders in Hautfalten, in denen sich Sodateilchen festsetzen. Auch per os genommen können konzentrierte Lösungen den Säuren ähnliche Ätzschorfe entstehen lassen.

Zu ähnlichen Zwecken in der Kosmetik gebräuchlich, jedoch selten angewandt, ist

Kaliumkarbonat,

Kalium carbonicum, Pottasche. Die Wirkung ist prinzipiell die gleiche wie bei der Soda, die Intensität jedoch stärker, so daß hier leichter Ätzwirkungen zu beobachten sind. Die tödliche Dosis beträgt etwa 15 g. Außer lokalen Wirkungen auf die Schleimhäute werden nach hohen Dosen Herz- und Atemlähmung beobachtet.

Unter den Säuren beanspruchen Borsäure (und Borax), Salpetersäure, Chromsäure und arsenige Säure praktisches Interesse.

Borsäure,

Acidum boricum. In der Kosmetik als Fußschweißpulver sowie als Borsalbe, Borglyzerin in Lanolin (Byrolin) usw. gebräuchlich. Auf die äußere Haut gebracht, kann es zu Rötung, Nesselsucht oder Blasenbildung kommen. Auch Schleimhäute sind mitunter empfindlich gegen Borsäure: nach Anwendung einer 2%igen Lösung wurde Schwellung der Schleimhaut, Speichelfluß usw. beobachtet. Resorption größerer Mengen von Wunden aus oder selbst nach Anwendung der officinellen Borsäure haben den Tod unter Kollapserscheinungen herbeigeführt. Die tödliche Dosis dürfte für Kinder 8 g, für Erwachsene ca. 15 g betragen. Auch kleinere Mengen der Säure oder des Salzes (Borax) innerlich genommen, wirken giftig. Es kommt gelegentlich zu Erbrechen, Diarrhöen, Abmagerung (Borsäure wird auch als Entfettungsmittel benutzt). Hautveränderungen verschiedenster Art wurden ebenfalls gelegentlich gesehen sowie Reizerscheinungen seitens der harnbereitenden Organe. Größere Borsäuremengen erzeugen Magendarmentzündung. Andere Erscheinungen sind: Brüchigkeit der Nägel, Ausfallen der Haare, Schwindel, Muskelkrämpfe, andererseits Lähmungen, unregelmäßiger, frequenter Puls, Blutungen unter die Haut. Die genannten oder andere Erscheinungen können auch auftreten beim Gebrauch der Borsäure als Konservierungsmittel für Nahrungs-

mittel. Borsäure und Borax sind daher auch zu Fleisch- usw.-Konservierung gesetzlich verboten.

Borax, Natriumtetraborat, das als Zusatz zum Waschwasser wegen seiner Alkaleszenz in der Kosmetik, Verwendung findet, besitzt etwa die gleichen resorptiven Wirkungen wie die Borsäure. Die Wirkung auf die Haut oder Schleimhäute ist eine weniger intensive als die der Borsäure.

Salpetersäure.

In der Kosmetik fast ausschließlich in Form der rauchenden Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, zum Ätzen von Warzen und ähnlichen Neubildungen gebraucht. Sie enthält bekanntlich neben NO_3H noch beträchtliche Mengen NO_2 . Die braunen Dämpfe bestehen aus Untersalpetersäure; bei der Berührung mit Wasser sowie auf den Schleimhäuten bilden sich Dämpfe von Salpetersäure und salpetriger Säure. — Für die Beurteilung der Giftigkeit der rauchenden Salpetersäure ist der Gehalt an Dämpfen von Untersalpetersäure maßgebend. Infolge der Flüchtigkeit der Dämpfe kommt der rauchenden Salpetersäure eine erheblichere Giftwirkung zu als der gewöhnlichen.

Vergiftungen ereignen sich meist in der chemischen Großindustrie, besonders beim Platzen der Ballons oder Verschütten ihres Inhaltes. Wir haben es hier mit allgemeinen Ätzwirkungen der Säuren zu tun, daneben mit der heftigen Reizwirkung der Dämpfe auf die Schleimhaut der Respirationsorgane. — Die allgemeinen Ätzwirkungen der Mineralsäuren (besonders der Schwefelsäure) äußert sich infolge der Affinität zum Eiweiß in schweren Ätzschorfen und brandigen Stellen auf Haut und Schleimhaut; daneben starke Schmerzen in Mund, Schlund und Magen. Dieser kann bei einigermaßen starker Konzentration perforiert werden. Im späteren Stadium der Vergiftung können sich lebensgefährliche Narbenbildungen einstellen. Der Ätzschorf ist bei Salpetersäurevergiftung von orange-gelber Farbe (Xanthoproteinreaktion). — Bei der Einatmung der Dämpfe der rauchenden Salpetersäure kommt es meist zu lebensbedrohlichen Erscheinungen: nach vorherigem Schwindel, Atemnot, Erbrechen, Kopfschmerz, die vielfach vorübergehend sind und für einige Stunden fast ganz aufhören, pflegen alsdann schwere Vergiftungserscheinungen, bestehend in beginnenden Bronchopneumonien und Lungenödem, einzusetzen und nicht selten führen solche Fälle alsbald zum Tode. Daneben wird das Auftreten von Methämoglobin im Blute beobachtet.

Die kleinste tödliche Dosis beträgt für die Salpetersäure etwa 7 g. Therapeutische Eingriffe, die auch dem Laien¹⁾ möglich sind, sind die Darreichung von Milch, Eiweiß- und Seifenwasser, sowie die Verabreichung von nicht zu wenig Magnesia usta. Bei der Einatmung der Dämpfe der rauchenden Salpetersäure werden Inhalationen von 1–10% Natriumbikarbonat- oder Sodalösungen empfohlen. Die weiteren Maßnahmen sind dem Arzte zu überlassen.

Chromsäure,

Acidum chromicum, findet in der Kosmetik noch hin und wieder Verwendung (in ca. 5%iger Lösung) zum Einpinseln gegen Fußschweiß. Da nach dieser äußerlichen Anwendung resorptive Erscheinungen beobachtet worden sind, so sei das Vergiftungsbild hier kurz erwähnt.

Wie die meisten Mineralsäuren wirkt die Chromsäure in hinreichender Konzentration stark eiweißfällend und ätzend. Der Ätzschorf, besonders auf Schleimhäuten ist gelb bis rotgelb. Nach innerlicher Aufnahme freier Chrom-

¹⁾ Da es für den Chemiker zu wissen wichtig ist, ob ein durch Bestandteile von Kosmetizis verursachter Schaden vom Arzt zu behandeln ist oder vom Laien behandelt werden kann, sind hier die entsprechenden Hinweise von besonderer Bedeutung. (Tr.)

säure (oder deren Salze) tritt in der Regel Erbrechen auf, zu dem sich heftige Leibschmerzen, Diarrhöen, Wadenkrämpfe und Kollapserscheinungen gesellen können, so daß das Vergiftungsbild dem der asiatischen Cholera gleicht. Tritt nicht bereits in diesem Stadium der Tod ein, so kommt es zu Gelbfärbung der Haut und des Weißen im Auge, zu Nierenschädigungen, die sich in eiweiß- und hämoglobinhaltigem Harn, später auch in Harnverhaltung äußern können. Daneben werden Erscheinungen seitens des Nervensystems, wie Schwindel und Krämpfe gesehen, sowie allmähliche Verschlechterung von Puls und Atmung. Übersteht der Patient die Vergiftung, so schließt sich oft eine sehr lange dauernde Rekonvaleszenz an. (Über die besonders in technischen Betrieben vorkommende chronische Vergiftung s. die Lehrbücher der Toxikologie).

Bei der längeren Verwendung (Pin selung gegen Fußschweiß) mit dem chromsäurehaltigen „Sudorin“ wurde Albuminurie wahrgenommen.

Die Behandlung der akuten Chromsäurevergiftung ist Sache des Arztes. Der Laie beschränke sich darauf, innerlich Kalkwasser sowie salinische Abführmittel (Glaubersalz) zu verabfolgen.

Arsenige Säure,

Acidum arsenicosum, Arsenigsäure-Anhydrid, weißer Arsenik wird als solcher in der Kosmetik als Haarwasser, Schminke, Pomade äußerlich verwendet. Auripigment, das als Enthaarungsmittel gebraucht wird, ist mitunter stark arsenikhaltig; auch dient die arsenige Säure vielfach zum innerlichen Gebrauch, zumal beim weiblichen Geschlecht, als „Schönheitsmittel“, so daß sie auch deshalb vom kosmetischen Standpunkt aus toxikologisch-praktische Bedeutung besitzt.

Die Wirkung des Arseniks ist die eines Protoplasmagiftes, d. h. sie erstreckt sich nicht auf einzelne Organe oder Organsysteme, sondern alle Zellen des Körpers werden mehr oder weniger in gleichem Maße ergriffen.

Die Vergiftung mit dieser Säure, die bereits in gelöster Form zu 0,1 g tödlich wirken kann, äußert sich in etwa folgenden Symptomen: Durch längere Anwendung arsenhaltiger Mittel auf der äußeren Haut wird diese gereizt und allmählich entzündet, in welchem Zustande sie leicht toxisch wirkende Mengen resorbieren kann; selbst tödliche Vergiftungen sind auf diese Weise zustande gekommen. Im einzelnen bewirkt Arsenik auf der Haut Rötung, brennende Schmerzen, Schwellung und Pustelbildung sowie brandige Stellen. Bei Arsenikarbeitern kommt es nach längerem Hantieren mit dem Gift ebenfalls zu Hautentzündungen.

Bei der innerlichen Aufnahme hat man zwischen dem Bilde der akuten und der chronischen Arsenikvergiftung zu unterscheiden. Die akute Vergiftung bedingt Trockenheit und Brennen in Mund und Schlund, Erbrechen (mit oder ohne Galle), heftige Leibschmerzen und Durchfälle, die Blut enthalten können. Nach einiger Zeit finden sich Eiweiß und Blut im Harn. Nachdem noch mitunter Gelbsucht, Krämpfe, Delirien und Bewußtlosigkeit hinzutreten, erfolgt nach wenigen Tagen der Tod. Das klinische Bild der akuten Arsenikvergiftung gleicht in vielem der Cholera. Die Sektion ergibt oft Verfettung innerer Organe (Leber, Nieren, Herz).

Kleinere, zu therapeutischen Zwecken gerichtete Gaben bewirken ebenfalls mitunter mehr oder weniger erhebliche Nebenwirkungen seitens der Verdauungs- und Harnwege, an den Sinnesorganen, am Nervensystem, im Allgemeinbefinden und an der Haut. (Neben den genannten Entzündungserscheinungen: Verfärbung, Ausfallen von Haaren und Nägeln usw.)

Die chronische Vergiftung, die nach dem fortgesetzten innerlichen Gebrauch von Arsenpräparaten oder nach monate- und jahrelanger Einatmung von arsenhaltigem Staub (in Fabriken, Räumen mit arsenhaltigen Tapeten usw.) auftritt,

äußert sich entweder in Abmagerung, Nierenschädigungen, Ernährungsstörungen der Haut und jahrelangem Siechtum oder in charakteristischen Erscheinungen am Nervensystem: Nervenentzündungen, Lähmungen; daneben auch Verfärbungen der Haut.

Die akute und chronische Arsenikvergiftung zu behandeln ist lediglich Sache des Arztes; bei akuten Vergiftungen versuche der Laie durch mechanische Maßnahmen Erbrechen zu erregen, falls dies nicht bereits erfolgt ist.

Dem Nachweis des Arsens dienen verschiedene Methoden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die Ursache der Angewöhnung an Arsenik (Arsenikesser in Tirol und Steiermark) beruht auf der Fähigkeit des Darms, das Gift, wenn es längere Zeit hindurch (zumal in schwer resorbierbarer, ungelöster Form) genossen wird, allmählich immer weniger zu resorbieren.

Veranlassung zur Vergiftung beim innerlichen Gebrauch gibt neben der arsenigen Säure das Kaliummetarsenit, in 1%iger Lösung *Liquor Kalii arsenicosi* oder Fowlersche Lösung genannt. Andere arsenhaltige Präparate kommen in der Kosmetik kaum in Frage mit Ausnahme der eingangs erwähnten Schwefelverbindung (As_2S_3)

Auripigment,

(Opferment, Rauschgelb): es ist unlöslich und daher auch fast ungiftig, falls rein, dagegen von erheblicher Giftigkeit, wenn es — wie häufig festgestellt wurde — mit 80 und mehr Prozent arseniger Säure verunreinigt ist. Dieses Präparat mit Kalk und Wasser vermischt, wird unter dem Namen „*Rusma tartarum*“ als Enthaarungsmittel (der Bart- und bei den Muhammedanern auch der Schamhaare) benutzt und hat bei häufiger Anwendung zu Vergiftungen geführt.

Von den anorganischen Salzen interessieren uns zunächst einige Salze der Schwermetalle Silber, Quecksilber und Blei.

Silbernitrat,

Argentum nitricum, Höllenstein. Sein Gebrauch in der Kosmetik gründet sich auf die Verwendung zum Dunkelfärben der Haare; auch eignet es sich zum Wegätzen kleinerer Neubildungen (Warzen). Infolge der starken Affinität zum Eiweiß haben wir es beim Silbernitrat mit einem starken Ätzgifte zu tun, das allerdings nicht weit in die Tiefe dringt.

Die durch kurzes Berühren der Haut (Tuschieren) entstandenen weißen Ätzschorfe, die sich am Licht schwarz färben, sind ungefährlich, bei längerer Berührung kann es zu Entzündungen kommen. Auf Wunden und Schleimhäuten zeigt sich die Ätzung mit Schmerzhaftigkeit bereits bei geringer Konzentration. Konzentriertere Lösungen bedingen stärkere Schorfe, Entzündungen und spätere Narbenbildung. Innerlich genommen, zeigen sich Verätzungen des Magens mit Erbrechen, Leibschmerzen, Durchfall. Nach hohen Gaben tritt der Tod durch allgemeine Lähmung, Krämpfe oder Lungenödem ein. Die tödliche Dosis ist nicht mit Sicherheit anzugeben, sie liegt wahrscheinlich höher als man vermuten sollte. — Die Folgen des chronischen Silbergebrauches äußern sich außer in verschiedenen Erscheinungen seitens des Nervensystems und der Verdauungsorgane in einer eigentümlichen Schwarzgraufärbung der dem Lichte ausgesetzten Teile der Haut (Argyrie oder Argyrosis), eine Entstellung, die durch kein Mittel mehr zu beseitigen

ist. Diese Erscheinung kann auch durch längere äußerliche Silberanwendung zustande kommen.

Bei akuter Silbervergiftung suche man Brechen zu erregen oder durch Einflößen von Kochsalz das lösliche Silbernitrat in das unlösliche Chlorsilber überzuführen; ebenso bedingt Eiweiß Gerinnung (Silberalbuminat).

Quecksilber-(Sublimat-)Vergiftung.

Von Quecksilberpräparaten kommen für die Kosmetik hauptsächlich in Frage das Quecksilberchlorid (Sublimat), das als Desinfiziens als Zusatz zu Haarwässern usw. gebraucht wird, die weiße, Quecksilberamidchlorid enthaltende, Präzipitatsalbe gegen Ekzeme der behaarten und unbehaarten Haut sowie das Quecksilbersulfid, Zinnober, als Färbemittel für Schminken u. dgl.

Das Prototyp der Quecksilbervergiftung bietet das Bild der Sublimatintoxikation. Die tödliche Dosis beträgt 0,15—0,2 g, doch wurden auch höhere Gaben überstanden. Am häufigsten zeigen sich folgende Erscheinungen: widerwärtiger metallischer Geschmack, Brennen in den ersten Verdauungswegen, Erbrechen, dünnflüssiger Stuhlgang mit Blut und Gewebsbestandteilen, dabei heftige Koliken; der spärliche Harn enthält Eiweiß, Blut und Formelemente. Tritt nicht in diesem Stadium unter Temperaturabfall und Herzschwäche bereits der Tod ein, so kommt es in der Mundhöhle außer den weißen Ätzschorfen zu schweren Entzündungserscheinungen und Speichelfluß; Hautausschläge können in den verschiedensten Formen auftreten. Von Allgemeinerscheinungen sind noch erwähnenswert: Mattigkeit, Schwindel, Kopfschmerz, Krämpfe, Angstgefühl, Apathie und Bewußtlosigkeit.

Über die chronische Quecksilbervergiftung, die hauptsächlich durch Inhalation metallischen Quecksilbers in gewerblichen usw. Betrieben hervorgerufen wird und sich besonders durch eigentümliche Erscheinungen seitens des Nervensystems äußert, s. die Lehrbücher der Toxikologie. Diese Vergiftung kommt für die Kosmetik — abgesehen von den Veränderungen am Zahnfleisch und den Zähnen sowie dem Ausfallen der Haare — nicht in Frage.

Die Behandlung, die in erster Linie dem Arzte zu überlassen ist, kann von Laienhand durch innerliche Darreichung von Milch, Eiweißlösungen oder Tierkohle angebahnt werden; auch suche man, falls es nicht spontan erfolgt, Erbrechen zu erregen.

Die in der Dermatologie und Kosmetik gebräuchliche weiße Präzipitatsalbe enthält 10% Quecksilberamidchlorid. Sie wird vielfach mit gutem Erfolg bei Ekzemen eingerieben und kann dabei zu leichteren Vergiftungserscheinungen führen. Eine so starke Ätzwirkung wie Sublimat besitzt das Quecksilberamidchlorid infolge seiner Unlöslichkeit nicht. Dennoch wurden mitunter Reizerscheinungen der Haut verschiedenen Grades beobachtet: am häufigsten findet sich Schwellung und Entzündung der Haut mit roseähnlichem Charakter. Auch Körperstellen, mit denen keine Berührung der Salbe stattgefunden hat, können in der genannten oder ähnlichen Weise ergriffen sein. Daß auch resorptive Wirkungen auftreten können, zeigt sich an der Stomatitis und dem Eiweißharnen.

Zinnober (Quecksilbersulfid) kann, in ausgedehntem Maße äußerlich (zum Färben) angewandt, Erscheinungen einer leichten resorptiven Quecksilbervergiftung machen.

Bleivergiftung.

Bleiverbindungen spielen eine wichtige Rolle in der Kosmetik. Zahlreiche Schminken, Puder, „Schönheitssalben“, Haarfärbemittel (Bleikämme!) und

Haarwässer sind bleihaltig und haben recht häufig zu Vergiftungserscheinungen geführt.

Von den beiden Vergiftungsarten besitzt die chronische Bleivergiftung größeres Interesse als die akute; die Erscheinungen der letzteren seien daher nur ganz kurz skizziert:

Die innerliche Aufnahme größerer Mengen löslicher und auch unlöslicher Bleisalze ruft Speichelfluß, Brennen im Magen, Erbrechen, Koliken (meist mit Verstopfung), Nierenreizung und -Entzündung, Erregungszustände des Nervensystems, Erkrankungen des Augenhintergrundes und bei Frauen Abort hervor: daneben bestehen Kopfschmerz, Schwindel, Parästhesien der Haut: der Tod, der hier unter Lähmungserscheinungen auftritt, ist selten, in der Regel geht die Vergiftung in die chronische über. Daher kommt es auch sehr bald zu den für die chronische Bleivergiftung (s. u.) charakteristischen Erscheinungen.

Die chronische Bleivergiftung, die sich unter den mannigfachsten Symptomen äußern kann, kommt bereits durch die Aufnahme minimaler Mengen (1 mg und weniger täglich) gelösten oder ungelösten Bleis zustande. Bei der umfangreichen Verwendung des Bleis und seiner Verbindungen in der Technik und im Haushalt sind chronische Bleivergiftungen nichts Seltenes. Da viele Gebrauchsgegenstände des täglichen Lebens bleihaltig sind, hat die Gesetzgebung im Interesse der öffentlichen Hygiene hier einschreiten müssen: so wird z. B. hinsichtlich der bleihaltigen Tuben für Kosmetika bestimmt, daß diese im Innern verzinkt sein müssen. (Näheres s. im Abschnitt „Gesetzgebung“).

Gelegenheit für das Zustandekommen der chronischen Bleivergiftung in der Kosmetik bieten die unzähligen Haarwässer (meist Bleiazetat enthaltend) zum Dunkelfärben der Haare, die durch Bildung von schwarzem Bleisulfid (Schwefel findet sich im Eiweiß der Haarsubstanz) hervorgerufen wird. Von der Haut (Kopfhaut) aus findet eine nur geringe Resorption des Metalles statt; jedoch nur nach längerer Applikation konzentrierter Lösungen oder Salben; diese Tatsache ist neuerdings durch experimentelle Versuche an Tieren bestätigt worden: die resorbierten Mengen sind außerordentlich klein. Die alte Vermutung, daß lediglich durch den Gebrauch von bleihaltigen Kämmen Vergiftungen hervorgerufen worden sind, scheint m. E. nicht zu Recht zu bestehen. Daß eine durch Schrunden und Kratzeffekte lädierte Haut eher zu resorptiver Vergiftung Veranlassung geben kann, liegt auf der Hand. Durch wochen- und monatelange Aufnahme (Resorption) minimaler Mengen löslicher oder unlöslicher Bleisalze kommt es allmählich zu folgenden mehr oder weniger intensiven Vergiftungserscheinungen: Neben Störungen im Allgemeinbefinden zeigen sich oft schwarzgrauer Bleisaum des Zahnfleisches, eigentümliche Degeneration der roten Blutkörperchen (sog. basophile Körnelung), Blutarmut, Abmagerung, allgemeine Kachexie, Schmerzen im Unterleib mit Verstopfung, sog. Bleikolik, ferner gichtartige Gelenkerkrankungen, taubes Gefühl einiger Körperstellen, Schädigungen des Sehorgans mit teilweiser oder totaler Blindheit, Lähmungen bestimmter Extremitätenmuskeln, besonders am Arm, Gehirnstörungen verschiedenster Art, Störungen der Nieren (Schrumpfnieren) und des Stoffwechsels, Hautausschläge, Schädigungen seitens der Geschlechtsorgane und bei Frauen Abort.

Die Behandlung der chronischen Bleivergiftung ist Aufgabe des Arztes; von Wichtigkeit ist eine geeignete Prophylaxe, d. h. eine genaue Befolgung der gewerbehygienischen Vorschriften.

Die hier genannten Vergiftungserscheinungen gelten auch für einige pharmazeutische und kosmetische Zubereitungen, wenn auch bei ihrer äußerlichen An-

wendung (Diachylon-Bleipflaster, Schminken mit Bleiweiß usw.) die Vergiftungsgefahr gering ist.

Chlorsaures Kalium

(*Kalium chloricum*). Das chlorsaure Kalium, Kaliumchlorat, ist das Prototyp der methämoglobinbildenden Chlorate. Die Kali-Komponente ist von nur untergeordneter Bedeutung, denn die charakteristischen Vergiftungserscheinungen treten auch beim Natrium- oder Ammoniumsalz auf. Wie in der Therapie dient auch in der Kosmetik das chlorsaure Kalium als Antiseptikum, vornehmlich als Zusatz zu Zahnpasten und -pulvern. Als älteste und bekannteste Zahnpaste gilt die Kali-chloricum-Paste Pebeco (Beiersdorf & Co.), die nach Angabe Unnas hergestellt ist (50% KClO_3) sowie die neuerdings im Handel befindliche Kaliklorapaste (Queißer & Co.).

Die antiseptische Kraft beruht auf der Sauerstoffabspaltung, besonders auf eitrigem oder faulendem Gewebe (Oxydationswirkung). Eine Wirkung tritt jedoch erst in verhältnismäßig starker Konzentration ein. Die Vergiftung mit Kaliumchlorat ist begründet in der Umwandlung des roten Blutfarbstoffes (Oxyhämoglobin) in das braune (physiologisch wertlose) Methämoglobin und ist im Laufe der Jahre an einem immerhin erheblichen Material studiert worden.

Die kleinste tödliche Dosis dürfte etwa 10 g betragen, andererseits machten bedeutend höhere Gaben überhaupt keine Erscheinungen und 30 g täglich wurden früher therapeutisch verabfolgt. Besonders empfindlich sind Kinder, Fiebernde und Nierenkranke. Neben der erwähnten Methämoglobinbildung kommt es zu Zerfall der roten Blutkörperchen sowie zu Verstopfung der Nierenkanälchen. Die Symptome bestehen nach Aufnahme größerer Gaben in Erbrechen, blaugrauer Verfärbung der Haut und der Schleimhäute, Versiegen der Harnabsonderung (oder der dunkle Harn enthält Hämatin und Methämoglobin), Gelbsucht, schwerem Kollaps und Tod unter den Erscheinungen der Herzschwäche. Chlorsaures Kalium wird größtenteils durch den Harn, zum geringeren Teil durch den Speichel als solches wieder ausgeschieden. Auch das Verschlucken relativ geringer Mengen beim Gurgeln kann Nebenwirkungen oder Vergiftungserscheinungen auslösen, dagegen erscheint die ordnungsmäßige Verwendung der Kalium chloricumhaltigen Zahnpasten und -pulver unbedenklich. Ich habe in zahlreichen Versuchen experimentell nachweisen können, daß die beim Reinigen der Zähne mit „Pebeco“ im Munde verbleibende Menge des Salzes nur etwa 2 cg beträgt, eine Menge, von der man eine schädliche Wirkung nicht erwarten kann; ein 1 ccm langer Strang aus der Tube gedrückt, enthält rund 0,4 g Kaliumchlorat, selbst, wenn hiervon ein Teil aus Versehen beim Zähnereinigen verschluckt würde, scheint eine Vergiftungsgefahr ausgeschlossen. Bei der Verwendung als Gurgelwasser (2—5%ige Lösung) ist jedoch immerhin Vorsicht geboten, zumal bei Kindern. Als Hausmittel ist daher chlorsaures Kalium zu verbannen.

Die Behandlung der Vergiftung erfordert ärztliches Eingreifen: Magenspülung, Darmauswaschung (Klistiere), harntreibende und herzanregende Mittel, Zufuhr von Alkalien, Aderlaß und Kochsalzeinlauf.

Aluminiumverbindungen

spielen in der Kosmetik keine große Rolle. In Frage kämen allenfalls Alaun (Kalialaun) und die essigsäure Tonerdelösung (*Liquor Aluminiumi acetici*).

Während metallisches Aluminium überhaupt ungiftig ist, kommt den beiden genannten Verbindungen auch nur eine verhältnismäßig geringe Giftigkeit zu: sie wirken durch Eiweißfällung, besonders auf Schleimhäuten, ätzend. Außer

Reizerscheinungen des Magendarmtrakts (Erbrechen usw.) zeigen sich mitunter Durst, Atembeschwerden, Pulsverschlechterung, Muskelzittern, Krämpfe. Alaun hat in einem Falle zu 30 g den Tod bewirkt, essigsäure Tonerdelösung ist weit harmloser und führt, wenn sie verschluckt wird, zu Magendruck, Schwindel und Benommenheit.

Kaliumpermanganat,

Kalium permanganicum, übermangansaures Kalium. In der Kosmetik dient dieses Salz als gutes Desodorans und Desinfiziens, zumal der Mundhöhle. In den üblichen starken Verdünnungen: 1 auf 1000—5000 sind schädigende Wirkungen, abgesehen von unschöner Braunfärbung der Lippen- und Mundschleimhaut sowie der Zähne nicht zu befürchten, höchstens bei empfindlichen Individuen Übelkeit, Erbrechen. Bei Aufnahme starker Konzentrationen oder der reinen Kristalle sind dagegen einige Todesfälle (Selbstmorde) vorgekommen. Die Schleimhäute der ersten Wege und die Zunge waren mit schwarzbraunen (Braunstein) Borken bedeckt, ferner zeigte sich Erbrechen, Pulsverschlechterung, Kehlkopfschwellung und Atemlähmung. Die tödliche Gabe beträgt 10—20 g. — Längerer Gebrauch verdünnter Lösungen kann zu einer Abstumpfung des Geschmacks führen.

Kobaltsalze.

Das in der Kosmetik zum Braun- und Blondfärben der Haare benutzte Kobaltnitrat hat noch nicht zu Vergiftungen beim Menschen geführt. Da die pharmakologische und toxikologische Wirkung der der Nickelsalze gleicht, könnten auch dieselben Vergiftungserscheinungen (Übelkeit, Erbrechen, Durchfall) auftreten.

Sulfide (Baryumsulfid und Kalziumsulfid).

Die Kosmetik macht von ihnen ausgedehnten Gebrauch als Enthaarungsmittel. *Calcium sulfuratum* (Kalziumsulfid), Kalziumhydrosulfid und *Baryum sulfuratum* (Baryumsulfid) wirken als Sulfide durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff sehr giftig. — Ein Kalziumpolysulfid, das unter dem Namen „Haarfeind“ vertrieben wird, hat in einem Selbstmordversuch zu Bewußtlosigkeit, Krämpfen, Blaufärbung des Gesichtes, kleinem Puls, lokalen Ätzwirkungen, Blut- und Eiweißharnen mit länger dauernder Nierenentzündung geführt. Typische Schwefelwasserstoffvergiftungen wurden in den letzten Jahren wiederholt gesehen nach irrtümlicher Einnahme von Baryumsulfid statt Baryumsulfat (das als harmloses Kontrastmittel vom Verf. in die Röntgentechnik eingeführt wurde); da hier große Mengen (100 g und mehr) auf einmal genommen zu werden pflegen, verliefen die Vergiftungen unter allgemeinen Lähmungserscheinungen, Sulfhämoglobinbildung und anderen für die Schwefelwasserstoffvergiftung charakteristischen Erscheinungen schnell tödlich.

Auch beim äußerlichen sachgemäßen Gebrauch kann Baryumsulfid, das meist mit einem indifferenten Pulver und Wasser zu einer Paste angerieben wird, Reizungen und Entzündungen der Haut hervorrufen. Es ist daher möglichst schnell eine solche Paste von der Haut zu entfernen.

Von anderen anorganischen in der Kosmetik gebräuchlichen Präparaten verdienen noch erwähnt zu werden: Jod, Schwefel und Wasserstoffsuperoxyd.

Jod.

Jod ist zu 10% in der officinellen Jodtinktur, *Tinctura Jodi*, enthalten, die hin und wieder zur Behandlung von Frostbeulen dient.

Die Giftwirkung beruht auf Ätzung der Gewebe; die tödliche Dosis für reines Jod beträgt etwa 3 g, für Jodtinktur demnach 30 g. Am Orte der Anwendung, zumal auf Schleimhäuten, entsteht starke Entzündung und Ätzung, bei geringeren Graden Rötung und Reizung der Haut mit Abschilferung. Auch finden sich entzündliche Schwellung mit Blasenbildung. Jod wird von der Haut aus leicht resorbiert und kann daher bereits beim ausgedehnten äußerlichen Gebrauch, besonders bei längerer Anwendung, Schäden an inneren Organen hervorrufen: die Ausscheidungsorgane Nieren, Speicheldrüsen, Darm werden ebenfalls gereizt. Hierbei wie nach Injektion in Fisteln, Körperhöhlen usw. kommt es allmählich zu allgemeiner Schwäche, kalten Extremitäten, schlechtem Puls, Erbrechen, Kolik, Durchfall, Atemnot, Eiweißharnen, Auflösung roter Blutkörperchen, Bewußtlosigkeit, allgemeiner Lähmung und Tod. Infolge der örtlichen Ätzwirkungen u. U. heftige Schmerzen und Entzündungen.

Bei längerem Gebrauch von Jodtinktur-Pinselungen zeigen sich allmählich die Erscheinungen subakuter Jodvergiftung, wie solche beim Gebrauch der Jodalkalien beobachtet werden: Hautausschläge, Schnupfen, Magenbeschwerden, Abmagerung usw.

Jod erscheint im Harn als Jodid und kann als solches leicht (Abspaltung mittels Chlorwasser oder rauchender Salpetersäure und nachherigem Ausschütteln mit Chloroform oder Blaufärbung mit Stärkekleister) nachgewiesen werden.

Die Behandlung der Jodvergiftung ist dem Arzte zu überlassen. Bis zum Eintreffen desselben ist eine verdünnte Stärkeabkochung (zwecks Bildung ungiftiger Jodstärke) einzuflößen.

Schwefel.

Der elementare Schwefel, als *Sulfur sublimatum* (Schwefelblüte), *depuratum* und *praecipitatum* (Schwefelmilch) officinell, wird in der Dermatologie und Kosmetik zur Behandlung verschiedener Haut- und Haarkrankheiten in Salben, Pasten oder Aufschwemmung (Kummerfeldsches Waschwasser) benutzt. Der ausgiebige Gebrauch hat gelegentlich, zumal bei empfindlichen Personen, zu leichten Vergiftungserscheinungen geführt. Die Erscheinungen entsprechen der Schwefelwasserstoffvergiftung, denn in solchem wird der Schwefel im Körper teilweise verwandelt. So soll eine schwefelhaltige Haarpomade nach längerem Gebrauch Schwefelwasserstoffvergiftung (s. Baryumsulfid) hervorgerufen haben. Schwefelsalben (besonders alkalische) und Schwefelseifen können bei reizbarer Haut Entzündung derselben hervorrufen, die in seltenen Fällen von Blasenbildung und Schmerzen bedingt ist; ferner Reizung der Augen. Auch können nach äußerlicher Anwendung, zumal auf entzündeten Hautstellen resorptive Erscheinungen auftreten, wie Schwindel, Kopfschmerz, Appetitlosigkeit, Fieber, Durchfall oder auch Verstopfung. In einem Falle wurden nach Anwendung einer Schwefelpottaschesalbe noch schwerere Erscheinungen gesehen. Neuerdings wird berichtet, daß nach Einstäuben des Schwefels zur Läusebekämpfung sich Durchfälle zeigten. Beim Gebrauch des Schwefels ist es erklärlich, daß das fein verteilte *Sulfur praecipitatum* eine intensivere Wirkung ausübt als *Sulfur sublimatum* (oder *depuratum*). — Innerlicher Gebrauch (als Abführmittel) des Schwefels ruft Aufstoßen, Reizung der ersten Wege, Kopfschmerz, Schwindel, Kolik, krampfartige Erscheinungen, bei großen Gaben Erbrechen, blutige Durchfälle, allgemeine Abgeschlagenheit, Pupillenverengerung, schmerzhaftes Harnentleerung hervor. Längerer Gebrauch soll Hautausschläge hervorrufen. — Eine weitere Unannehmlichkeit beim äußerlichen und

innerlichen Gebrauch ist der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der sich beim Aufstoßen, bei den Darmgasen, bei der Stuhlentleerung und auf der Haut bemerkbar macht. In großen Gaben genommen, kann Schwefel Abort hervorrufen.

Wasserstoffsuperoxyd.

Hydrogenium peroxydatum solutum; die offizinelle Lösung enthält 3% H_2O_2 . Wasserstoffsuperoxyd wird in der Kosmetik in umfangreichem Maße verwendet zu desinfizierenden und desodorierenden Mundwässern sowie zur Hellfärbung der Haare.

Die zu Mund- und Zahnwässern benutzte Lösung von 1% (d. h. die Stammlösung mit 2 Teilen Wasser verdünnt) ist harmlos. Die 3%ige (offizinelle) Lösung kann dagegen auf Schleimhäuten leicht ätzend und schmerzend wirken, so kann, am Auge starke Reizung mit Hornhauttrübung auftreten. Auf normaler Haut bewirken Lösungen über 3% Ätzerscheinungen. Die Wirkung ist stets bedingt durch Abspaltung naszierenden Sauerstoffs. Die subkutane Einspritzung vermag unter Pulsverschlechterung, Erstickungskrämpfen innerhalb kurzer Zeit durch Gasembolie — die Sauerstoffabspaltung scheint sich erst in den Gefäßen zu vollziehen — zu Tode zu führen. Daher nicht intravenös einzuspritzen!

Die ätzende Wirkung des H_2O_2 wird natürlich in den konzentrierten Präparaten Perhydrol, Perhydrit, Pergenol, Ortizon usw. besonders deutlich in die Erscheinung treten. Vereinzelt wurde bei zu starken Lösungen hiervon unangenehmer Geschmack oder Brechreiz beobachtet.

Außer den hier genannten anorganischen Präparaten werden deren noch einige andere zu kosmetischen Zwecken gebraucht, besonders als Grundlagen zu Pudern, Schminken u. dgl., wie Zinkoxyd, Talkum, weißer Bolus (*Bolus alba*), Magnesiumkarbonat; doch ist ihre Giftigkeit vom praktischen Standpunkt betrachtet, so gering, daß sich ihre besondere Erwähnung hier erübrigt.

Fettkörper.

Vaseline.

Vaseline und *Unguentum Paraffini* bestehen bekanntlich aus Kohlenwasserstoffen und können, namentlich, wenn sie verunreinigt sind, Reizwirkungen auf der Haut ausüben. Da sie als Grundlagen zahlloser Salben dienen, hat dieser Umstand für die Kosmetik große praktische Wichtigkeit. Bei zarter oder empfindlicher Haut können bereits reine Präparate, weiße Vaseline oft mehr als gelbe, solche Hautreizungen hervorrufen. Minderwertige und — von der Darstellung her mit Schwefelsäure — verunreinigte Sorten vermögen Hautentzündungen in Form von Bläschen oder Pusteln, Erscheinungen, die man unter dem Namen Paraffinkrätze zusammengefaßt hat, hervorzurufen. Durch jahrelange Einwirkung kann es an der Haut zu Krebs kommen, besonders an der Haut des Hodensackes. Auch andere (gutartige) Geschwülste wurden beobachtet. — Innerlicher Gebrauch von $\frac{1}{2}$ Teelöffel hat bei Kindern zu Schmerzen in den Knien, Krämpfen der unteren Extremitäten und Erbrechen geführt. Auch bei Tieren hat man nach innerlichem Gebrauch oder ausgiebige Einreibung Vergiftungserscheinungen Durchfall, Abmageren usw.) gesehen. — Die subkutane oder intramuskuläre Einspritzung von Vaseline oder flüssigem Paraffin als Vehikel für andere Medikamente kommt für die Kosmetik nicht in Frage. — Bekannt ist die Verwendung von

Paraffinum solidum

in Form von Einspritzungen zu plastischen Deckungen von Defekten, namentlich im Gesicht (Sattelnase, Atrophien des Gesichtes). Man benutze hierbei ausschließlich das sog. Hartparaffin (Schmp. 57—60°), während beim Gebrauch des früher hierzu üblichen Weichparaffins (Schmp. ca. 40°) schlimme Gefäßverlegungen (Embolien) und Erblindungen beobachtet worden sind.

Öle, Fette und Pflaster.

Die fetten Öle werden vielfach ranzig angetroffen und können dann durch ihren Gehalt an freien Fettsäuren auf der Haut zu Reizerscheinungen verschiedener Art führen. Das gleiche gilt auch von tierischen Fetten, die als Salbengrundlagen Verwendung finden. Auch Wachssalben können Hautausschläge hervorrufen, selbst bei dem an sich harmlosen Wollfett will man Reizerscheinungen beobachtet haben. Endlich können die bleihaltigen Pflaster Reizungen der Haut mit Ausschlägen usw. bedingen (Näheres s. bei Blei). Die im Kriege (medizinisch) gebrauchten Ersatz-Öle haben ebenfalls zu Hautschädigungen geführt.

Glyzerin und dessen Ersatzpräparate.

Glyzerin, das in der Kosmetik vielfache Verwendung unverdünnt oder verdünnt (Salben, Leime, Haarwässer) findet, kann in hoher Konzentration auch beim äußerlichen Gebrauche Reizerscheinungen seitens der Haut erzeugen. Wasserfreies Glyzerin ist für alle Schleimhäute und die äußere Haut ein ätzendes Gift, das Entzündungen und Absterben des Gewebes verursachen kann; daher enthält das offizinelle und sonst in der Kosmetik gebräuchliche Präparat einen Zusatz von 12—16% Wasser. Aber auch selbst dieses kann auf Wunden oder Schleimhäuten Reizerscheinungen bedingen, die zum Teil in der starken Hygroskopizität begründet sind. Bei Einspritzung unter die Haut oder in die Gebärmutter kann es zur Auflösung der roten Blutkörperchen, Nierenentzündung mit Hämoglobinharn kommen, ebenso zu verlangsamtem oder beschleunigtem Puls, Erbrechen, Schüttelfrost, Fieber, Kollapszustand. Innerlicher Gebrauch kleiner Mengen ist unbedenklich, größere Gaben (100—250 g täglich), wie sie bei Trichinose empfohlen werden, können Rauschzustände, Kopfschmerz oder die vorher genannten Erscheinungen am Magendarmtraktus hervorrufen. Wo Glyzerinanwendung schwere Erscheinungen macht, z. B. bei der Anwendung als Klysma, hat man an Verunreinigungen mit Giften (Arsen!) zu denken. In einem Falle bedingte dem Glyzerin-Klysma zugesetztes Maiglöckchenparfüm schwere Vergiftungserscheinungen. Längerer innerlicher Gebrauch kann chronischen Magendarmkatarrh bedingen. — Ein geringer Teil des nicht im Körper verbrannten Glyzerins wird im Harn ausgeschieden.

Von den Ersatzpräparaten des Glyzerins, die zum innerlichen wie äußerlichen (auch rektalen) medizinischen Gebrauch, wie auch in der Kosmetik Verwendung fanden, sind erwähnenswert das sog. Perkaglyzerin (hochprozentige Lösung von milchsaurem Kalium) sowie das Glykol (Äthylenglykol). Beide sind hygroskopische visköse Flüssigkeiten, die mit Wasser und Alkohol gut mischbar sind. Giftige Eigenschaften wurden bis jetzt weder beim innerlichen noch äußerlichen Gebrauch beobachtet, abgesehen von geringem Brennen der Haut beim Einreiben mit Perkaglyzerin.

Alkohol (Äthylalkohol).

Es kann nicht der Zweck dieses kurzen Abschnittes sein, die Toxikologie des Alkohols auch nur annähernd erschöpfend zu behandeln. Für die Kosmetik kommt wohl stets die äußerliche (lokale) Anwendung in Frage, sei es daß diese

in höherer Konzentration erfolgt (Zahntinkturen, Haarwässern usw.) oder in starker Verdünnung mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel.

Die Hauptwirkung, die uns in der Kosmetik vom toxikologischen Standpunkte aus interessiert, ist die Ätzwirkung auf der Haut und den Schleimhäuten, welche ihrerseits wieder bedingt ist durch die wasseranziehende Kraft. Sie äußert sich jedoch nur bei höheren Konzentrationen (etwa über 50—60%), während geringere Konzentrationen lediglich Rötung und geringes Brennen bedingen. Längere Einwirkung von hochprozentigem Alkohol erzeugt auf der Haut starke Hyperämie mit seröser Ausschwitzung. Die Magendarmschleimhaut sowie die Schleimhaut des Mundes kann bereits durch Alkoholkonzentrationen von 30—40% entzündet werden. — Bei der Eau de Cologne tritt die Wirkung ätherischer Öle hinzu.

Weitere Angaben über akute und chronische Alkoholvergiftung s. die Lehrbücher der Toxikologie.

Formaldehyd.

Der Formaldehyd ist officinell als *Formaldehyd solutus*, enthaltend 35% C.HOH; diese und ähnliche Konzentrationen werden auch als Formalin bezeichnet. In der Kosmetik wird Formaldehyd mit Erfolg gegen Fuß- und andere Schweiße äußerlich in mehr oder weniger starker Konzentration angewandt. Er ist Bestandteil einiger schweißhemmender Geheimmittel und kann bei äußerlichem und besonders innerlichem Gebrauch zu Schädigungen führen, die ihrerseits ihre Ursache in der starken Affinität des Mittels zum Korpereiweiß (Gerbung, Gerinnung) finden. Infolge dieser Eiweißkoagulation wirkt Formaldehyd ätzend und gerbt die Haut lederartig fest. Fermente werden unwirksam, Leim wird unlöslich gemacht. Die Härtung der Haut tritt bereits bei 3—4%igen Lösungen ein (daher auch zum Konservieren von anatomischen Präparaten). Noch deutlicher zeigt sich die ätzende und entzündungserregende Wirkung auf den Schleimhäuten. Längeres Arbeiten mit verdünnten Formaldehydlösungen kann Schädigungen der Fingernägel verschiedener Art hervorrufen. — Der innerliche Gebrauch kleiner Mengen, wie solche als konservierender Zusatz zu Nahrungsmitteln zugesetzt werden, können Beeinträchtigungen der Verdauung erzeugen. Größere Gaben bewirken Brennen in Mund und Schlund, Erbrechen, Schwindel, Angstgefühl, Rauschzustände, Koma, Atembeschwerden, Herzbeschleunigung, Darmentzündung, Harnverhaltung, Nierenreizung und -entzündung. Von Schleimhäuten wird besonders die Augenbindehaut ergriffen. — Als Konservierungsmittel, auch in sehr geringer Konzentration, ist Formaldehyd zu verwerfen.

Die Behandlung der Vergiftung hat (bis zum Eintreffen des Arztes) in Darreichung von Eiweiß- oder Gelatinelösungen und Milch zu bestehen, um diese durch Formaldehyd zur Fällung zu bringen.

Im Harn erscheint Formaldehyd überwiegend als Ameisensäure.

Von Fettsäuren dienen in der Kosmetik als Ätzmittel Ameisensäure, Essigsäure, Trichloressigsäure und Milchsäure.

Ameisensäure.

Die freie Ameisensäure — das officinelle *Acidum formicicum* enthält 24—25% H.COOH — wird in der Kosmetik hin und wieder (meist in Verdünnung) als Hautreizmittel angewandt. Wie die meisten konzentrierten anorganischen und organischen Säuren wirkt sie ätzend auf der Haut, indem sie Brennen, Rötung und Blasenbildung hervorruft. Auch kann Absterben des Gewebes eintreten. Gleich den anderen Säuren bedingt sie bei subkutaner Einspritzung Schmerz und Entzündung, auch auf Schleimhäuten macht sie ähnliche Verätzung. Bei Tieren kann

bereits die längere Zufuhr einer 2%igen Säure Magen- und Darmätzung, Nierenreizung, Blutfülle der Organe und Blutungen hervorrufen, dabei wirkt sie hämolytisch (beim Menschen erweist sich Ameisensäure ebenfalls als nierenreizendes Gift). Die Dämpfe der Ameisensäure wirken ebenfalls stark reizend. Der innerliche Gebrauch ameisenaurer Salze, die (wie das Natriumsalz) in kleinen Mengen für den Menschen harmlos sind, kommen für die Kosmetik nicht in Frage.

Ameisenspiritus, *Spiritus formicarum*, enthält 1,25% H.COOH und besteht aus 1 Teil (offizinelle) Ameisensäure, 14 Teilen Weingeist und 5 Teilen Wasser. Er dient in der Kosmetik und sonst zu hautreizenden Einreibungen, Zusatz zu Bädern usw.

Ameisensäure ist Bestandteil von Konservierungsmitteln für Fleisch und andere Nahrungsmittel, jedoch zu diesem Zwecke zu verwerfen.

Essigsäure.

Die offizinelle konzentrierte Essigsäure, *Acidum aceticum* (96% $\text{CH}_3\text{.COOH}$) wird in der Kosmetik zum Ätzen von Warzen und ähnlichen Gebilden benutzt, in verdünnter Form als Essige als Zusätze zu Wasch- und Haarwässern. Giftig — im landläufigen Sinne — ist nur die erstere sowie das *Acidum aceticum dilutum* mit 30% $\text{CH}_3\text{.COOH}$.

Essigsäure ist ein ausgesprochenes Ätzzgift und steht in dieser Hinsicht den Mineralsäuren nahe. Die örtlichen Erscheinungen auf der Haut bestehen in Rötung, Schwellung und Schmerzen; diese Erscheinungen von Entzündung finden sich in noch stärkerem Maße auf Schleimhäuten. Nach der Resorption erzeugen größere Gaben (per os genommen) die allgemeinen Erscheinungen der Säurevergiftung, Hämolyse und Nephritis. Die Ätzschorfe einer einigermaßen konzentrierten Säure sind weißlich, verdünntere Lösungen wirken unter Rötung hauterweichend. Der Tod erfolgt nach innerlicher Aufnahme durch Verätzung der Verdauungswege mit ihren Folgeerscheinungen (Durchfälle), Schluckpneumonie und Kollapserscheinungen. Die tödliche Dosis beträgt für konzentrierte Essigsäure etwa 15—20 g, von verdünnteren Lösungen kann viel mehr, besonders bei vollem Magen, getragen werden. Veranlassung zu Essigsäurevergiftung bieten meist Verwechslungen im Haushalt, wo Essigsäure zur Darstellung von Speiseessig benutzt wird. Auch Selbstmorde kommen mitunter vor. Dagegen sind medizinale Vergiftungen selten; als Erregungsmittel wird Essig vielfach gebraucht, doch hat man auch hier vorsichtig zu sein: spritzt Essig ins Auge, so kann Bindehautentzündung, Hornhauttrübung und Regenbogenhautentzündung auftreten.

Essigsäure wird im Körper größtenteils zu Kohlensäure verbrannt.

Um Verwechslungen von Essigsäuregefäßen vorzubeugen, sind auch in der Kosmetik diese deutlich als „Gift“ zu signieren.

Von den gechlorten Essigsäuren verdient nur die

Trichloressigsäure,

Acidum trichloraceticum, praktisches Interesse. Sie dient als Ätzmittel bei Warzen und ähnlichen Neubildungen sowie verdünnt gegen übermäßige Schweißabsonderung. — Die Wirkung beruht ebenfalls auf Eiweißfällung unter Bildung eines festen weißen, glatten Schorfes, der sich auf Schleimhäuten meist nach 4—6 Tagen abstößt und von unerheblicher Schmerzhaftigkeit ist. Andere Nebenwirkungen (Reißen in den Zähnen, Kopfschmerzen, Tränen der Augen usw.) wurden nur nach Anwendung auf Schleimhäuten beobachtet, nach Einpinselungen der Haut oder Ätzung von Warzen sind unangenehme Nebenwirkungen kaum zu fürchten.

Als Ätzmittel in der Kosmetik wird ferner gebraucht die

Milchsäure,

Acidum lacticum, die (als offizinelles Präparat) zu etwa 75% aus Milchsäure und zu 15% aus Milchsäureanhydrid besteht. Zum Ätzen von Warzen ist eine Mischung von je 10% Milch- und Salizylsäure in Kollodium beliebt.

Milchsäure ätzt gesunde Haut nur wenig und erst nach längerer Zeit an, ziemlich energisch dagegen pathologisch verändertes Gewebe (daher zum Ätzen von tuberkulösen Kehlkopfgeschwüren); auf Schleimhäuten kann es zu örtlichen Reizerscheinungen kommen. Längerer innerlicher Gebrauch hat zu Magenbeschwerden (Übelkeit, Erbrechen), Kolik und Durchfall geführt.

Geringe Mengen Milchsäure finden sich mitunter im normalen Magensaft, größere Mengen bei gewissen Magenerkrankungen.

Von den Salzen der Fettsäuren interessieren uns in der Kosmetik am meisten die

Seifen,

(*Sapones*), die Salze der höheren Fettsäuren. Einzelheiten über ihre Zusammensetzung s. im Kapitel „Chemie der kosmetischen Seifen“.

Wenn auch im allgemeinen Seifen beim ordnungsmäßigen Gebrauch keinerlei Gesundheitsschädigungen zu machen pflegen, so können sie andererseits auf Schleimhäuten, zumal denen des Magendarmtrakts schädlich wirken. Die Kaliseifen wirken hier intensiver als die Natronseifen. Bekannt ist bereits jedem Laien die reizende Wirkung selbst außerordentlich stark verdünnter Lösungen (Badewasser!) von Seife auf die Augenbindehaut. Auf der unverletzten Haut vermögen selbst neutrale Seifen Hautreizungen hervorzurufen, insbesondere können stark alkalische Seifen, *Sapo kalinus*, Hautentzündungen verschiedener Art veranlassen. Seifen, die zuviel freies Alkali enthalten, machen die Haut nach dem Waschen rau und rissig. (Über die Wirkung einzelner Zusätze, wie Schwefel, Ichthyol usw. siehe diese.) Bei Toiletteseifen, die hautreizend wirken, ist stets auf einen etwaigen Zusatz von ätherischen Ölen oder ähnlichen Zusätzen zu achten. — Innerlicher Gebrauch von Kaliseife, die mitunter zu kriminellm Abort benutzt wird und schon allein durch ihre starke Alkaleszenz giftig wirken kann, hat schon verschiedentlich zum Tode geführt. Selbst nach dem Genusse eines Stückes alkalifreier Seife (80 g) hat man Würgen, Erbrechen, Ätzung der Lippen und Tod an Lungenentzündung gesehen; ebenfalls tödlich wirkte der Genuß einer Natronseife, die nur 1,1% freies Alkali enthielt; der Tod trat unter Atembeschwerden, Herzbeschleunigung und Kollaps ein. — Bei Tieren wirkt intravenöse Einspritzung von Seifenlösung deutlich herzwachsend und blutschädigend; dabei ist die Giftigkeit höher als eine entsprechend starke Lösung von Natronlauge.

Als Gegengift bei einer Seifenvergiftung kommen stark verdünnte Säuren (Essig, Zitronensaft) in Frage.

Von den gechlorten Fettkörpern finden in der Kosmetik Verwendung Chloralhydrat und Chloräthyl.

Chloralhydrat,

Chloralum hydratum. Eine spirituöse 5%ige Lösung von Chloralhydrat (+ $\frac{1}{5}$ % Sublimat) dient als gutes Haarwaschmittel gegen Seborrhoe und den damit verbundenen Haarausfall. In der genannten starken Verdünnung scheinen Nebenwirkungen bedenklicher Natur bei äußerlichem Gebrauch ausgeschlossen. Auf der äußeren Haut erzeugt aber die Substanz als solche und in konzentrierten Lösungen Rötung und Blasenbildung. Auf Schleimhäuten entstehen Brennen,

Röte, Bläschenbildung und geringe Schorfe. — Eingehend studiert ist die Vergiftung nach innerlicher Aufnahme. Zunächst zeigt sich Abschürfung der Mundschleimhaut — falls in Substanz oder konzentriert — Kratzen im Halse, Magenbeschwerden mit Erbrechen. Vor allem stellt Chloralhydrat ein Herzgift dar, das gleichzeitig durch Lähmung des Gefäßnervenzentrums (erheblicher Blutdrucksenkung) unter Bewußtlosigkeit zu Tode führen kann. Die letale Dosis ist nicht sehr hoch; es können bereits mehrere Gramm den Tod herbeiführen (die gesetzliche Maximaleinzeldosis für den innerlichen Gebrauch oder als Klysma beträgt 3 g. Bei chronischem gewohnheitsmäßigem Gebrauch hat man ein sehr mannigfaltiges Vergiftungsbild beobachtet, das durch die verschiedensten Erscheinungen seitens des Verdauungs- und Nervensystems sowie der Psyche charakterisiert ist. — Neben den eigentlichen (schwereren) Vergiftungserscheinungen finden sich bei Chloralhydratgebrauch zahlreiche Nebenwirkungen, seitens des Allgemeinbefindens, des Magendarmkanals, Urogenitalapparates, der Atmungs- und Kreislaufsorgane, des Nervensystems und der Haut (Ausschläge). Nach Chloralhydratgebrauch findet sich im Harn Urochloralsäure, die links drehend und Fehlingsche Lösung reduziert. Beim Kochen mit Säuren zerfällt Urochloralsäure in Glykuronsäure (rechtsdrehend, kann also Zucker vortäuschen!) und Trichloräthylalkohol.

Chloräthyl.

Aether chloratus, Äthylchlorid. Lokalanästhetikum, das auf die Haut gesprayed, diese vereist, bekannt zur Lokalanästhesie in der kleinen Chirurgie, besonders bei Extraktion der Zähne. Neuerdings auch zur Inhalationsnarkose.

Auf die Haut gespritzt, kann es zu tagelanger Rötung oder Entzündung kommen, selbst zu Nekrosen, wenn die Vereisung zu lange und zu ausgiebig ist. Auch auf Schleimhäuten tritt die reizende Wirkung hervor (Augenbindehaut, Mundschleimhaut). Als Inhalationsanästhetikum hat man verschiedene Nebenwirkungen, selbst Todesfälle gesehen.

Benzin.

Benzin oder Petroleumbenzin stellt die bei 65—70° destillierenden Bestandteile des Petroleums dar und besteht hauptsächlich aus Hexan und Heptan. Benzin dient in der Kosmetik zur Entfettung der Haut bei übermäßiger Hauttalgabsonderung, Mitessern usw. In der Kosmetik wird auch ein parfümiertes Benzin „Petroleumessenz“ benutzt. Ein großer äußerer Nachteil ist seine hohe Feuergefährlichkeit, auch der Dämpfe. Die Haut mancher Personen ist gegen Benzin sehr empfindlich. Besonders bei häufiger (gewerbsmäßiger) Benetzung der Haut kann es zu lokalen Schädigungen kommen. Ebenso wird die Schleimhaut des Magendarmtraktes bei Einnahme von Benzin angegriffen. Durch seine lipoidlöslichen Eigenschaften vermag es die Haut zu durchdringen. Die tödliche Gabe beträgt etwa 3 Eßlöffel beim Erwachsenen und 1 Eßlöffel bei Kindern. Die Wirkung ist eine narkotische, dabei örtlich (auf innere Organe) reizende. Auch durch Inhalation von Benzindämpfen können Schädigungen der verschiedensten Funktionen, besonders des Nervensystems, hervorgerufen werden. Häufigere Einatmung kann zu „Benzinsucht“ führen; diese chronische Einwirkung bedingt ebenfalls zahlreichen Schädigungen des Nervensystems. Innerliche Aufnahme von Benzin führt zu Dyspnoe, Zyanose, Koma, Pulsverschlechterung, Ätzerscheinungen im Magen und an den Respirationswegen, Fieber, Eiweißharnen, Schwächegefühl, Krämpfe und selbst Tod nach mehr oder weniger langer Zeit. — Benzinvergiftung läßt sich leicht erkennen am charakteristischen Geruch des Erbrochenen und der Ausatemungsluft.

Aromatische Verbindungen.

Benzol.

Dieser einfachste aromatische Körper findet in der Kosmetik verhältnismäßig selten Verwendung als Entfettungsmittel der Haut oder als Lösungsmittel für andere Medikamente in ähnlicher Weise wie Benzin. Auch wird Benzol mitunter zum Vertreiben von Ungeziefer (Epizoen) eingerieben. Bei letzterer Anwendung, besonders an oder in der Nähe der Geschlechtsteile kann es zu schmerzhaften Reizzuständen mit Hautrötung kommen. — Geringe Mengen (einige Gramm) werden in der Regel gut vertragen, abgesehen von brennendem Geschmack im Munde und Übelkeit, größere bewirken Erbrechen, Atmungsstörungen, Pulsverschlechterung, Zyanose, Blutdrucksenkung sowie verschiedene Erscheinungen seitens des Nervensystems. Einatmen größerer Mengen Benzols kann ebenfalls zu schweren, lebensgefährlichen Erscheinungen führen.

Tödliche Dosis bei akuter Vergiftung: ca. 25—30 g. Benzol wird nur langsam und teilweise im Körper oxydiert; im Harn finden sich Hydrochinon, Brenzkatechin und vermehrte Phenolschwefelsäure. Ein Teil wird durch die Lungen wieder ausgeschieden.

Behandlung der Vergiftung: Anregung der Atmung und Herztätigkeit, Trinken großer Flüssigkeitsmengen; Magenspülung und andere Eingriffe überlasse man dem Arzte.

Teer.

Teer wird bekanntlich durch trockene Destillation von Kohle, Holz, bituminösem Gestein und anderen organischen Substanzen gewonnen. Der in der Medizin (Dermatologie) und Kosmetik gebräuchliche Teer, welcher einen gewissen Grad von Reinheit besitzen soll, dient fast ausschließlich zu Teersalben, -pudern, -seifen und -bädern.

Entsprechend seiner Herstellungsweise stellt Teer keine einheitliche Verbindung dar und daher ist auch das Bild der Teerschädigungen kein einheitliches, wenn auch gewisse Erscheinungen sich stets vorzufinden pflegen. Einige neuerdings hergestellte, gereinigte Teerpräparate (Anthrasol, Cadogel, Pittylen u. a.) pflegen nur selten Reizerscheinungen zu machen.

Die schädlichen Wirkungen des Holzteers, *Pix liquida* und ähnlicher Teerarten (Oleum Cadini, Oleum Rusci usw.) äußern sich an der Haut durch entzündliche Reizungen der unverletzten und der krankhaft veränderten Haut und zwar in verschiedenen Formen (Ekzem, Akne, sog. Teerkrätze). Auch kann die Haut teigig anschwellen. Bei langjähriger äußerlicher Anwendung kommt es zu krebsähnlichen Gebilden am Hodensack („Schornsteinfegerkrebs“). Ausgedehnter äußerlicher Gebrauch führt zu resorptiven Erscheinungen wie Appetitlosigkeit, Erbrechen, Koliken, Durchfall, Temperatursteigerung, Kopfschmerzen, Benommenheit, Schwindel, Harnbeschwerden, Eiweißausscheidung und Nierenentzündung. Bei innerlichem Gebrauch bereits kleiner Mengen ($\frac{1}{5}$ —2 g) zeigen sich die gleichen oder ähnliche Erscheinungen. Durch den Gehalt des Teers an Phenolderivaten ist der Harn oft grünschwarz gefärbt.

Einatmen von Teerdämpfen scheint ziemlich ungefährlich zu sein.

Ein eigentümliches, auch den Teerarten zuzurechnendes Produkt ist das

Ichthyol.

Es ist schwefelhaltig und wird durch Destillation bituminöser fossiler Fischreste bei Seefeld in Tirol gewonnen. In der Kosmetik findet es Verwendung als reduzierendes, antiseptisches und gefäßverengerndes Mittel, meist in Lösung oder als Salbe. Andererseits kann es bei diesem Gebrauche zu Rötung und Entzündung der Haut kommen neben Blasenbildung und starker Schweißabsonderung. Als Resorptionswirkung ist ein danach

auftretender stuporöser Zustand gedeutet worden. Die innerliche Aufnahme (bei gewissen Hautkrankheiten und zur Darmdesinfektion) bringt, abgesehen von dem widerlichen Geschmack, Erbrechen, Magenkatarrh und Nierenreizung hervor.

Pitttylen,

ein durch Einwirken von Formaldehyd auf Nadelholzteer gewonnenes Präparat, das neben Kaliseife den Hauptbestandteil des Kopf- und Haarwassers Pixavon bildet, wird im allgemeinen gut von der Haut getragen, ist jedoch bei akuten Formen von Ekzemen zu meiden, da es Rötung und Nässen der Haut hervorrufen kann.

Karbolsäure (Phenol),

Acidum carbolicum. Die Hautheilkunde und Kosmetik macht von der Karbolsäure — in Frage kommt fast ausschließlich die verflüssigte Säure, *Acidum carbolicum liquefactum* — als Ätzmittel und Desinfizienz Gebrauch. In der Literatur sind seit der Einführung der Antisepsis zahlreiche tödliche Karbolvergiftungen durch Selbstmord, Fahrlässigkeit, gewerbliche und medizinale Verwendung beschrieben worden. Die tödliche Gabe beträgt etwa 1,5 g, manchmal wurden aber weit höhere Gaben überstanden. Stets ist zu bedenken, daß Karbolsäure von allen Schleimhäuten (Mastdarm, Scheide usw.) leicht resorbiert wird, desgleichen von Wunden und selbst von der unverletzten Haut. Insbesondere sind Kinder gegen Karbolsäure sehr empfindlich. Die toxische Wirkung beruht hauptsächlich auf der starken Eiweißfällung (Koagulation), daneben zeigt sie sich narkotisch sowie lähmend auf Herz und Atmung unter Schädigung von Leber und Niere. Örtlich wirkt sie anästhesierend. In konzentrierter Form angewandt, zeigen sich auf der Haut weiße Ättschorfe; bei längerer Anwendung der konzentrierten und selbst der verdünnten Lösung kann trockener Brand einer Extremität mit Abfallen derselben entstehen. Verdünnte Lösungen führen zu Hautausschlägen verschiedener Art.

Kommt es zu leichten Erscheinungen der Karbolvergiftung, so stellt sich mitunter Kopfschmerz, Schwindel und Ohrensausen ein bei kleinem Puls, schwacher Atmung und Gesichtsblässe. Während diese geringgradigen Vergiftungserscheinungen in kurzer Zeit schwinden, kommt es in schweren Fällen unter Erbrechen, Zyanose, Herzschwäche, Temperatursteigerung, Krämpfen, Nierenentzündung, Blutharnen und Kollapserscheinungen zum Tode. Der dunkelgrüne Harn wird an der Luft infolge weiterer Oxydation braunschwarz und infolge der Bindung des Phenols an Schwefelsäure ist die Sulfatschwefelsäure des Harns auf ein Minimum reduziert, während die gepaarte Schwefelsäure (nach Kochen mit Salzsäure mit BaCl_2 nachweisbar) vermehrt ist.

Die Behandlung der Vergiftung erfordert ärztliches Eingreifen, doch gebe man bis zum Eintreffen des Arztes Eiweiß, verdünntes Kalkwasser, Natrium- oder Magnesiumsulfat oder versuche Brechen zu erregen.

Unter den mehrwertigen Phenolen beansprucht unser Interesse das zweiwertige Resorzin und das dreiwertige Pyrogallol.

Resorzin.

Metadioxybenzol. Die Kosmetik macht von ihm als Zusatz zu Haarwässern und Salben Gebrauch. Wenn es auch von den 3 Isomeren (Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon) das am wenigsten giftige ist, so können dennoch, selbst durch Resorption nach äußerlicher Anwendung, mehr oder weniger intensive Vergiftungserscheinungen auftreten. Die Haut kann sich nach äußerlichem Gebrauch entzünden, auch auf der Augenbindehaut entsteht Reizung und Entzündung. Bei Einspritzungen in die Harnröhre können allerlei Reizzustände der Blasen- und

Harnröhrenschleimhaut entstehen im Harn finden sich mitunter Blutkörperchen, und Blasenepithelien. — Nach stattgehabter Resorption oder nach innerlichem Gebrauch stellen sich hin und wieder Nebenwirkungen von seiten des Nervensystems oder der Atmung ein: Schwindel, Ohrensausen, Schweißausbruch, Delirien, Krämpfe (andererseits auch kollapsartige Zustände), Verengung der Pupille, Zyanose, Atembeschwerden, schneller und unregelmäßiger Puls usw. Der dunkel-gefärbte Harn enthält manchmal Methämoglobin. Die Angabe, daß ein 11-jähriger Knabe nach Anwendung einer 3%igen Resorzinsalbe tot gefunden wurde, dürfte vereinzelt dastehen. — Die toxische (nicht tödliche!) Gabe schwankt zwischen 3—10 g.

Pyrogallol.

Acidum pyrogallicum, Pyrogallussäure (ist chemisch ebensowenig eine Säure wie Karbolsäure). Ausgedehnte Verwendung findet diese Substanz in der Kosmetik zum Färben der Haare. Bei der Anwendung zu diesem Zwecke sind zahlreiche, auch schwere, selbst tödliche Vergiftungen vorgekommen. Die Wirkung beruht auf der bekannten Aufnahme des Sauerstoffs durch Pyrogallol. Auch hier kann bereits äußerliche Anwendung resorptive — neben örtlichen — Nebenwirkungen hervorrufen. Ausgedehnte Anwendung einer 10%igen Salbe oder etwa 15 g innerlich können tödlich wirken. Die Haut, die an der Einreibungsstelle braunschwarz wird, zeigt sich mitunter entzündlich gerötet oder mit Blasen bedeckt. Die resorptive Wirkung äußert sich in Methämoglobinbildung, Kopfschmerzen, Erbrechen, Durchfall, Blaufärbung des Gesichtes, Gelbsucht, Harnverhaltung, Eiweißharnen, Pulsverschlechterung, Methämoglobinbildung im Blute, Abnahme der roten Blutkörperchen. Der Tod erfolgt unter zunehmenden Kollapserscheinungen. — Der Harn ist vielfach schwarz oder enthält Blut oder Hämoglobin. — Pyrogallol selbst erscheint im Harn als solches oder als Ätherschwefelsäure.

Die Behandlung einer Pyrogallolvergiftung sollte lediglich dem Arzte überlassen bleiben.

(Die einzelnen pyrogallolhaltigen Haarwässer s. an anderer Stelle.)

Thymol. (Thymolum.)

Thymol, das Stearopten des ätherischen Öles vom Thymian und einiger anderer Pflanzen. Dient in der Kosmetik in spirituösen (seltener sehr verdünnt-wäßrigen) Lösungen bei Akne, Hautjucken sowie zur Desinfektion der Mundhöhle und Zähne ebenfalls in alkoholischer (mit Wasser verdünnte Lösung) oder als Zahnpaste.

Eine besondere Giftigkeit beim äußerlichen Gebrauch kommt dem Thymol nicht zu. Doch kann es auf der Haut und besonders der Schleimhaut und auf Wunden zu Reizwirkungen kommen, die von schmerzhaftem Empfinden (Brennen) begleitet sind, eine Eigenschaft, die der Mehrzahl der ätherischen Öle zukommt. Während alkoholische Thymollösungen geringgradige weiße Ätزشorfe hervorrufen können, ist dies bei den wäßrigen Lösungen (1:1200) ausgeschlossen. Äußerlicher Thymolgebrauch vermag bei besonders empfindlichen Individuen zu Ekzembildung zu führen. Personen, die von dem aromatischen Geruch des Mittels belästigt werden, können mit Kopfschmerzen reagieren.

Innerlich genommen, stellen sich erst nach größeren Gaben, — Verschlucken kleiner Mengen Zahnpaste ist unbedenklich — Verdauungsbeschwerden ein: Brennen und Schmerzen im Magen, Erbrechen, Diarrhöen, Schweiß, Brennen in der Harnröhre, Ohrensausen, Schwerhörigkeit, selbst Taubheit, Rauschzustände, Delirien, Ohnmachtsanfälle. Doch treten fast alle diese Erscheinungen selten auf

und sind von nur vorübergehender Dauer. — Der Harn kann sich bei innerlichem Thymolgebrauch dunkel färben. Im Harn erscheint das Mittel hauptsächlich als Thymolschwefelsäure und Thymolglykuronsäure.

Paraphenylendiamin.

Dieses als Haarfärbemittel vielfach gebrauchte Präparat ist u. a. Bestandteil der unter dem Namen Nucin (Nußextrakt), Primal, Juvenia, Phönix, chinesische Haarfarbe Fo vertriebenen Haarfärbemittel. Außerdem dient Paraphenylendiamin unter dem Namen „Ursol“ als vielgebräuchliches Färbemittel für Pelze, Federn usw. — Wenn auch dieser Stoff zum Dunkelfärben der Haare sich technisch aus verschiedenen Gründen recht gut eignet und daher eine weitverbreitete Anwendung fand, so sind andererseits bald nach seiner Einführung in die Kosmetik eine Reihe von Gesundheitsschädigungen bekannt geworden, so daß ein Bundesratsbeschluß vom 1. Februar 1906 das Paraphenylendiamin als Gift bezeichnete und dem freien Verkehr entzog. Auch in anderen Ländern erfuhr das Mittel das gleiche Schicksal, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß es sich noch in einigen Geheimmitteln, besonders solcher vom Ausland her vertriebenen, vorfindet.

Außer bei der erwähnten Anwendung in der Rauchwarenindustrie (wo neben Hauterkrankungen Entzündungen der verschiedenen Schleimhäute, asthmaähnliche Anfälle und Magenstörungen auftreten können) hat Paraphenylendiamin, selbst schon bei einmaliger Anwendung nicht allein zu schweren Hauterkrankungen geführt, sondern auch durch Resorption Allgemeinschädigungen veranlaßt. Diese Schädigungen entstehen vermutlich durch die bei der Oxydation sich bildenden Zwischenprodukte. Nach pharmakologischen Untersuchungen scheint Paraphenylendiamin ein reines Krampfgift zu sein.

Im einzelnen sind die Erscheinungen seitens der Haut sehr mannigfach: Heftig juckende Erytheme, ödematöse Schwellung, Hautentzündungen mit Schrunden-, Pustel- und Geschwürsbildung, Blasen auf der Haut, Nesselsucht (letztere kann rein lokaler Natur sein oder sich über einen größeren Teil des Körpers ausdehnen. Dabei beobachtet man nicht selten starkes Gedunsensein des Gesichtes, besonders der Augenlider. Ferner Tränenfluß, Schwellung der Rachenteile. Der Hautauschlag kann eigentümliche Ausdehnung (Striemenform) annehmen.

Als resorptive Symptome müssen gedeutet werden: Kopfschmerz, Übelkeit, Erbrechen, Benommenheit, Gesichtsfelddefekte, Asthma, Mattigkeit, Abmagerung, Appetitlosigkeit. Längere Anwendung kann zu chronischen Vergiftungserscheinungen führen, die sich in ähnlichen Symptomen wie den erwähnten äußern oder mit Krämpfen, Durchfall, Arterienverkalkung und Schrumpfniere einhergehen. Der Harn kann sich bei längerem Gebrauch rotbraun färben. Methämoglobinbildung soll im Körper nicht auftreten, wohl ist dies der Fall, wenn man Paraphenylendiamin mit Blut im Reagenzglas mischt.

Versuche an Hunden haben ebenfalls die hohe Giftigkeit des Präparates dargestellt: pro kg Hund wirkt 0,1 P. unter die Haut gespritzt tödlich. Dabei kommt es zu Erbrechen, Krämpfen und Blutharnen sowie charakteristischen Augenerscheinungen. Kleinere Gaben längere Zeit verabreicht bedingen Hautgeschwüre.

Das Haarfärbemittel Aureol enthält kein Paraphenylendiamin, sondern Wasserstoffsuperoxyd, Metol, Amidophenolchlorhydrat und Natriumsulfit.

Andere organische Aminobasen

wurden an Stelle des Paraphenylendiamins zum Haarfärben versucht; so Paraaminophenol, Paraaminodiphenylamin, Paradiaminodiphenylamin, 1,2-Naphthylen-

diamin. Zwar sind diese Substanzen nicht so giftig wie Paraphenylendiamin, doch wurden von mehreren Autoren Reizwirkungen der Haut beobachtet, so daß diese ebensowenig als ideale Haarfärbemittel gelten können. — Dagegen kann durch Sulfurierung gewisser organischer Basen eine völlige Entgiftung erzielt werden, was sich beim Gebrauche des Eugatols bestätigt: dieses ist eine Mischung der Natriumsalze von Orthoaminophenolsulfosäure und Paraaminodiphenylaminsulfosäure.

Nitrobenzol.

Nitrobenzol, Mirbanöl ($C_6H_5NO_2$), das in der technischen Chemie außerordentlich häufig angewandte Produkt, hat trotz seiner Giftigkeit Eingang in die Kosmetik gefunden, wo es als Geruchskorrigens — besser durch das ähnlich riechende echte Bittermandelöl (Benzaldehyd) zu ersetzen — bei der Fabrikation von Seifen, Pomaden usw. benutzt wird. Daß Nitrobenzol auch in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie sträflicherweise benutzt wird, ist bekannt.

Die tödliche Dosis kann bereits bei 1 g liegen, doch wurden auch höhere Gaben noch überstanden. Die toxische Wirkung ist eine doppelte: es wirkt als Blutgift (methämoglobinbildend) und lähmend auf das Zentralnervensystem. Außerdem gilt das Mittel als Abortivum, ohne indes hier eine zuverlässige Wirkung zu besitzen.

Die Hupterscheinungen nach innerlicher Aufnahme sind folgende: Scharfer Geschmack in den ersten Wegen, Übelkeit, Erbrechen (riecht nach Nitrobenzol), Leibschmerzen, Pulsverschlechterung, Ohrensausen, Sehschwäche, taumelnder Gang, Schwindel, Kopfschmerz, in manchen Fällen auch Tobsuchtsanfälle, Krämpfe. Die Haut ist blaugrau verfärbt und zwar schon in frühen Stadien der Vergiftung, das Blut ist dunkelbraun bis schwarz und zeigt im Spektrum die charakteristischen Streifen des Methämoglobins; dabei besteht Degeneration der roten Blutkörperchen. — Bei längerem Verlaufe können verschiedene Beschwerden der Harnwege auftreten, dabei Fieber, Gelbsucht, Blutungen, Hautbrand, verschiedene Störungen am Sehorgan. Die Genesung erfolgt meist langsam, die Mortalität beträgt 20—35%. — Auch durch Einatmung von Nitrobenzol dürfte die Vergiftung zustandekommen. Die chronische Vergiftung äußert sich in allgemeiner Mattigkeit und zahlreichen Erscheinungen seitens des Nervensystems sowie Gelbsucht.

Die Vergiftung ist durch den charakteristischen Geruch des Erbrochenen, des Harns und der Atemluft zu erkennen.

Die sachgemäße Bedandlung ist nur dem Arzte zu überlassen.

Von Säuren der aromatischen Reihe, die in der Kosmetik von Bedeutung sind, wären zu nennen Benzoesäure und Salizylsäure.

Benzoesäure,

Acidum benzoicum. Sie findet noch als Zusatz zu antiseptischen Mundwässern Verwendung.

Die Wirkung der Benzoesäure ist eine schleimhautätzende sowohl in Substanz als auch in Form der Dämpfe (hierauf beruht wahrscheinlich auch die Wirkung als Expektorans). Auf Scheimhäuten können sogar Blutungen auftreten. Benzoesäure und ihre Salze bedingen eine geringe Steigerung des Eiweißstoffwechsels.

Das benzoesaure Natrium, das zur Konservierung von Lebensmitteln dient, ist in den hierbei in Frage kommenden Dosen ungiftig, besitzt aber keine Bedeutung für die Kosmetik.

Über den der Benzoesäure nahestehenden Benzaldehyd s. 371.

Salizylsäure,

Acidum salicylicum. In der Kosmetik verwenden wir die antiseptisch wirkende Salizylsäure zur Desinfektion der Haut (auch der behaarten Kopfhaut) und als leichtes Adstringens bei Runzeln und Falten der Haut, sowie als sekretionsbeschränkendes und desodorierendes Mittel bei übermäßiger lästiger Schweißabsonderung und als Ätzmittel bei Hühneraugen u. dgl.

Bei der geringen Wasserlöslichkeit der Säure haben wir es bei Vergiftungen mit ihr es entweder mit pulverförmigen Verreibungen oder alkoholischen (oder Kollodium-) Lösungen zu tun. (Das in der inneren Medizin gegen Rheumatismus so viel gebrauchte Natrium salicylicum kommt für die Kosmetik nicht in Betracht.)

Bei Salizylsäurevergiftungen sind örtliche und resorptive Wirkungen zu unterscheiden. Salizylsäure wirkt reizend (eiweißfällend) auf Schleimhäute, bewirkt z. B. Nießen, Husten, Bronchialkatarrh, wenn sie in Staubform inhaliert wird. Auf den Schleimhäuten bilden konzentriertere Lösungen weiße Schorfe, die sich bald abstoßen; auch die äußere Haut stößt sich in ihren oberen Schichten nach Salizylanwendung ab. — Innerlich genommen, zeigen sich ebenfalls Ätzwirkungen, die sich in Brennen der ersten Wege, Erbrechen, Magen-Darmätzung mit dysenterieartigen Erscheinungen äußern. Der Tod erfolgt im Kollaps. Die tödliche Gabe ist nicht mit Sicherheit ermittelt; in einem Falle wurden 8 g in 90 g Alkohol in Form eines „Salizylmundwassers“ überstanden. Als Konservierungssubstanz für Nahrungsmittel ist Salizylsäure zu verwerfen. — Außerdem können nach Aufnahme der freien Säure die gleichen Neben- und Giftwirkungen auftreten, wie sie nach Gebrauch des salizylsauren Natriums beobachtet werden: Ohrensausen, Atemnot usw. — Im Harn erscheint die Salizylsäure — besonders von Schleimhäuten resorbiert — schnell und zwar teils an Glykokoll gepaart als Salizylursäure, teils als Alkalisalz.

Salol,

Phenylum salicylicum, Salizylsäurephenyläther. Enthält im Molekül über 40% Phenol und kann daher in größeren Gaben recht gefährlich sein. Salol ist der Hauptbestandteil des Mundwassers „Odol“ (in alkoholischer Lösung). Bereits äußerlicher Salolgebrauch kann schädigend wirken: nach einem Salolzahnpulver entstand eine Entzündung der Lippen, ähnliches nach einem salolhaltigen Puder auf der Haut. — Bei innerlicher Aufnahme können teils die Erscheinungen einer Salizyl-, teils die einer Karbolvergiftung auftreten. Die tödliche Gabe beträgt 8 g, vielleicht auch weniger. Auch von Wunden aus kann Salol tödlich wirken. Es wurden sonst beobachtet: Ohrensausen, Schweißabsonderung, Erbrechen und andere Störungen am Verdauungsapparat, Nierenschädigungen, Hämoglobinurie, Karbolharn, Hautausschläge u. a.

Naphthtol,

β -Naphthol (das α -Naphthol ist in der Medizin und Kosmetik wegen seiner Giftigkeit nicht gebräuchlich). Bei parasitären und nichtparasitären Hautkrankheiten, meist als Salbe.

Bei zu ausgedehnter äußerlicher Naphtholanwendung kann es außer zu verschiedenen Hautausschlägen zu resorptiven Vergiftungserscheinungen kommen, wie Erbrechen, Nierenentzündung mit Eiweiß- und Hämoglobinharnen, Fieber, Kopfschmerzen. Pulsbeschleunigung, Halluzinationen und Zuckungen. Nach

langer und ausgedehnter äußerlicher Anwendung wurden vereinzelte Todesfälle gesehen. — Naphtholharn dunkelt an der Luft nach.

Naphthol in alkoholischer Lösung wird schneller resorbiert und ist daher giftiger als in ölicher Lösung oder Salbenform.

Kampfer,

rechtsdrehender Laurineenkampfer. Wird hin und wieder in der Kosmetik als Zusatz zu Frost- usw. -Salben gebraucht; ist auch Bestandteil des Kummerfeldschen Waschwassers (s. S. 354).

Auf Schleimhäuten oder Wunden wirkt Kampfer brennend und entzündungserregend. Umschläge mit Kampferspiritus bewirkten in einem Falle teilweisen Brand des Fingers. — Innerliche oder subkutane Aufnahme größerer als therapeutisch üblicher Dosen bewirken Erregungszustände mit Ideenflucht, Gesichtstäuschungen, Schweißausbruch, Kopfschmerz, Bewußtseinsverlust, mitunter auch sexuelle Erregung, dagegen werden Konvulsionen und Krämpfe beim Erwachsenen kaum beobachtet (fast nur bei Tieren und Kindern). Dem Exzitationsstadium kann ein Depressionsstadium folgen. Ferner wurden beschrieben Angstgefühl, beschleunigter, unregelmäßiger Puls, Reizungen und Entzündungen der Harnorgane, Pupillenerweiterung, Sehstörungen und selbst Tod unter Kollapserscheinungen. Die tödliche Dosis für den Erwachsenen beträgt mindestens 10 bis 20 g. — Chronische Aufnahme des Kampfers (er wird in Ungarn und England als Genußmittel genommen) erzeugt ein angenehmes Rauschgefühl. Die Ausscheidung erfolgt teils durch die Lungen (Geruch der Atemluft nach Kampfer), teils mit Glykuronsäure gepaart als Kampfoglykuronsäure.

Der synthetisch aus Terpentinöl dargestellte optisch inaktive Kampfer gleicht in seinen Wirkungen — therapeutisch wie toxisch — dem natürlichen.

Tannin, Gerbsäure,

Acidum tannicum. Tannin ist Bestandteil einiger haarwuchsfördernder Mittel und dient auch gegen Frostbeulen.

Die therapeutische und in großen Gaben toxische Wirkung beruht auf Eiweißfällung, der besonders die Schleimhäute ausgesetzt sind und die sich in Zusammenziehen und Brennen äußert. Bei innerlicher Anwendung zeigen sich nach größeren Gaben Erbrechen, Magenschmerzen, Verstopfung, Blut im Stuhl, Atembeschwerden, Durst, Herzklopfen, Mattigkeit, Hautausschläge usw. Örtliche und allgemeine Erscheinungen können sich bei manchen Personen schon nach relativ geringen Konzentrationen einstellen (Idiosynkrasie). — Gerbsäure erscheint im Harn als Gallussäure.

Pilokarpin.

Alkaloid aus *Pilocarpus pennatifolius*, das in der Kosmetik lediglich als Bestandteil einiger haarwuchsfördernder Mittel Verwendung findet.

Die Hauptwirkung des Pilokarpins äußert sich in einer ausgesprochenen Steigerung der Drüsentätigkeit, insbesondere der Speichel- und Schweißdrüsen. Daneben erweist es sich als stark herabsetzend. Die Hauptsymptome sind: Rötung des Gesichtes und der benachbarten Teile, Speichel-, Schweiß- und Tränenfluß, Kopfschmerz, Pulsverlangsamung und -unregelmäßigkeit, Abnahme des Blutdruckes und der Herztätigkeit, Lungenödem, Kollaps; daneben starke Pupillenverengung (therapeutischer Gebrauch), Flimmern vor den Augen, vorübergehende Erblindung, Atembeschwerden, Erbrechen, Harndrang, Eiweißharn und bei Frauen Abort. — Atropin ist das „physiologische Antidot“ gegen Pilokarpin. Ein Teil der Giftwirkungen kann durch Atropineinspritzung ($\frac{1}{2}$ —1 mg) behoben werden.

Atropin.

Unter den als Tropeinen bezeichneten Körpern nimmt das Alkaloid Atropin in der Kosmetik eine besondere Stelle ein, da es hier ausschließlich dazu dient, die Pupille zu erweitern und dadurch dem Auge Glanz zu verleihen. Meist in Form einer Lösung des schwefelsauren Atropins vornehmlich von der Damenwelt angewandt, hat es bei seiner örtlichen Anwendung nicht selten zu Vergiftungen geführt. Im Altertum und Mittelalter, also ehe die Reindarstellung des Atropins bekannt war, bediente man sich des Saftes der Tollkirschenbeeren der Pflanze *Atropa Belladonna*, aus der das Atropin dargestellt wird.

Die für uns in Frage kommende Art der Atropinvergiftung ist fast ausschließlich die resorptive vom äußeren Auge her auf dem Wege über die Tränenangänge. Die tödliche Dosis beträgt für das Atropinsulfat etwa 0,1 g, die (therapeutische) Maximaleinzeldosis 0,001 g.

Die Giftwirkungen des Atropins sind teils zentrale, teils periphere: zentraler Natur sind die Gehirnerscheinungen (Krämpfe, Zittern, Delirien), daher der Name Tollkirsche), auf die Lähmung und Tod folgen können. Die psychische Verwirrtheit vermag unter dem mannigfachsten Bilde aufzutreten. Zu den peripheren Wirkungen rechnen wir die starke Pupillenerweiterung und Lichtstarre nebst Akkomodationslähmung. Charakteristisch ist auch die Trockenheit der Haut und der Schleimhäute, die das Schlingen erschwert, die Speichelsekretion versiegt, die Sprache ist heiser. Puls- und Atemfrequenz sind erheblich gesteigert (in späteren Stadien der tödlich endenden Vergiftung umgekehrt). Fast stets findet sich Rötung des Gesichtes oder scharlach- oder nesselartiger Hautausschlag. Zuweilen besteht Darmträgheit, Harndrang und Zuckerausscheidung im Harn.

Die Vergiftung verläuft im allgemeinen günstig, d. h. die dem Erregungsstadium folgende Narkose geht allmählich in Schlaf über, aus dem nach mehreren Stunden oder später das Bewußtsein wiederkehrt.

Die Behandlung einer Atropinvergiftung sollte nur dem Arzt überlassen werden, da es gerade hier spezifische Gegenmittel gibt.

Von anderen in gleichem Sinne wirkenden Tropeinen ist das Homatropin weniger giftig, das Skopolamin dagegen erheblich giftiger als Atropin.

Chinin.

Das Alkaloid der Chinarinde, diese selbst und einige daraus bereitete galenischen Präparate (Extrakte, Tinkturen) sind in der Kosmetik als Zusatz zu Haar- und Mundwässern gebräuchlich. Vergiftungen dürften aber nur mit den chininsalzhaltigen Produkten vorkommen. *Chininum bisulfuricum* dient, da es chemisch wirksame Strahlen absorbiert und fluoresziert, gegen Sonnen- und Gletscherbrand. Beim Verschlucken des Haarwassers *Eau de Quinine* sah Penzoldt die Erscheinungen einer Sublimatvergiftung, ein Beweis, wie wenig man sich oft auf die chemische Deklaration kosmetischer Mittel verlassen kann!

Die Mehrzahl der Chininvergiftungen betreffen medizinale Vergiftungen. Die tödliche Dosis liegt etwa bei 8—10 g. Infolge des ausgiebigen Gebrauchs der Chininsalze gegen Malaria sind wir über die Neben- und Giftwirkungen genau unterrichtet; sie bestehen meistens in folgenden Symptomen: Ohrensausen, Schwerhörigkeit, Sehschwäche, selbst Erblindung, Glaskörpertrübungen; benommenes Sensorium, Kopfschmerz, Sprachstörungen, Krämpfe, Schweiß, Kollaps, Herzschwäche, Atemnot, Temperaturabfall (aber auch Steigerung), Übelkeit, Erbrechen,

Durchfall, Darmblutungen, Nierenreizung, Hämoglobinurien, Blutungen unter die Haut, Hautausschläge. Mitunter treten psychische Erscheinungen in den Vordergrund: Unruhe, Delirien, manische Erregungszustände, umgekehrt auch Depressionszustände, Stupor und Somnolenz. Große Dosen erregen bei Frauen Abort. Der Tod pflegt unter den Zeichen der Herzschwäche zu erfolgen. — Für die Kosmetik von Interesse sind die örtlichen Nebenwirkungen: chininhaltige Haarwässer können Hautentzündungen und -reizungen bewirken; andere lokale Reizerscheinungen sind Ödem und Jucken der Lippe und Zunge, Speichelfluß und Zahnfleischblutungen.

Chinin findet sich nur zum Teil, etwa zu $\frac{1}{3}$ im Harn als solches wieder.

Javol, ein Haarwasser, das angeblich aus Chinatinktur, Kaliumkarbonat, Rindertalg, Zitronenöl und Wasser besteht, ist imstande, Hautreizung mit Rötung, Schwellung, Knötchen- und Bläschenausschlag im Gesicht, Hals usw. hervorzurufen. Vielleicht ist hierbei neben der Chinatinktur das Zitronenöl der hautreizende Bestandteil.

Von den in der Kosmetik verwendeten organischen Substanzen beanspruchen noch einige ätherische Öle oder diesen nahestehenden Substanzen toxikologisches Interesse.

Ätherische Öle, Balsame und Harze.

Bei der komplizierten Zusammensetzung der ätherischen Öle (meist enthalten sie Terpene oder von diesen sich ableitende Verbindungen) ist auch das Bild der Vergiftungen und Nebenwirkungen kein einheitliches.

Der Mehrzahl der ätherischen Öle kommt eine eigentümliche Reizwirkung auf die Haut und die Schleimhäute (letztes besonders bei innerlicher Aufnahme) zu, die nicht den Charakter einer Ätzwirkung zeigt, aber auf den genannten Stellen Schmerz hervorrufen kann. Auch führt die äußerliche wie innerliche Anwendung zu mancherlei Erscheinungen seitens der Haut, die sich in Rötung, Nesselausschlag, Hautblutungen, Anschwellungen usw. äußert. Bei innerlichem Gebrauch oder nach Resorption von der Haut oder Schleimhäuten her, wird nicht selten Nierenreizung beobachtet (s. Perubalsam). Nach größeren Gaben, die bereits ausgesprochen toxisch wirken, wurden Delirien, komatöse Zustände sowie vereinzelt auch Herzschwäche beobachtet. Eine andere wichtige den ätherischen Ölen zukommende Wirkung ist die (therapeutisch benutzbare) Herabsetzung der gesteigerten Reflex-erregbarkeit. Doch wirken einige auch direkt krampferregend (z. B. Kampfer, s. S. 367), andere zuerst erregend, dann lähmend, wieder andere direkt lähmend.

Von krampferregenden sind außer dem Kampfer für die Kosmetik erwähnenswert: Safrol (Sassafrasöl), Ysopöl, Rosmarinöl, Zitronen-, Orangen-, Bergamott- und Neroliöl.

Safrol, der Hauptbestandteil des ätherischen Sassafrasöls, das als Geruchskorrigens in der Seifen- und Parfümeriefabrikation verwendet wird (auch zum Aromatisieren von Likören). Safrol besitzt, wie Beobachtungen an Menschen und Tieren lehren, große Giftigkeit. Es kann, wie Phosphor, Verfettung innerer Organe bedingen, daneben Krämpfe, Halluzinationen, Erbrechen, Magendarmentzündung, Blutharnen, Nierenreizung, Abort, Koma, Kollaps, Atem- und Herzschwäche, Hautausschläge. Bereits ein Teelöffel vermag erhebliche Erscheinungen hervorzurufen. Auch nach Einatmung der Dämpfe wurden Schweißausbruch und Blau-

werden des Gesichtes gesehen. Länger dauernde Aufnahme kann zu allgemeinem Marasmus führen.

Ysopöl, das ätherische Öl von *Hyssopus officinalis* und das von *Rosmarinus officinalis* stammende Rosmarinöl bewirken Krämpfe, letzteres in großen Gaben auch Verlust der Reflexe, Atemlähmung und Abort; längere Aufnahme Nierenentzündung und Entartung der Organe. — Sie sind wie die folgenden Bestandteile der Eau de Cologne.

Oleum citri, Zitronenöl (von *Citrus Limonum*), *Oleum Corticis Aurantii*, Pomeranzenschalenöl (von *Citrus Aurantium*), *Oleum Neroli*, Neroliöl (Orangenblütenöl) und *Oleum Bergamottae*, Bergamottöl (von *Citrus Aurantium* var. *Bergamia*) bestehen hauptsächlich aus Limonen, neben Zitral, Linalool usw. — Bei Arbeitern, die Pomeranzen schälen, hat man neben Hautausschlägen und -entzündungen Kopfschmerz, Schwindel, Zuckungen, epileptiforme Krämpfe und andere Erscheinungen seitens des Nervensystems, Verdauungsbeschwerden sowie Störungen des Sehens und Hörens festgestellt. Ein Kind, das sehr viel Orangeschalen gegessen hatte, starb unter Magenschmerzen, Erbrechen und Konvulsionen. Bei dem geringen Gehalt der Seifen, Eau de Cologne und anderer Parfümerien an diesen ätherischen Riechstoffen ist eine Vergiftung in Praxi selten. Bei Vergiftung nach Trinken von Eau de Cologne hat man neben dem Gehalt an anderen Substanzen besonders an die örtlichen und resorptiven Wirkungen des Alkohols (s. S. 356) zu denken.

Von den ätherischen Ölen, die zuerst erregend, dann lähmend wirken, verdienen im Rahmen dieses Abschnittes Erwähnung das Pfefferminzöl (der Kampfer heißt Menthol) und das Zimtöl.

Oleum Menthae piperitae, Pfefferminzöl, besitzt neben der eben ange deuteten Wirkung auf das Nervensystem eine kongestionierende Wirkung auf die weiblichen Geschlechtsorgane, die sich bei größeren Dosen in Abort äußern kann. Auch kommen ihm selbst sowie besonders seinem Hauptbestandteil Menthol ($C_{10}H_{20}O$) örtliche Wirkungen zu (eigenartiges, brennendes Kältegefühl auf der Haut und den Schleimhäuten). Es kann nach innerlicher Mentholaufnahme Übelkeit und ein rauschartiger Zustand entstehen.

Oleum Cinnamomi, Zimtöl. Große Gaben wirken als Abortivum, örtlich dürften Hautreizungen vorkommen. Toxikologische Einzelheiten sind nicht bekannt.

Die uns in der Kosmetik interessierenden rein narkotisch wirkenden ätherischen Öle sind: Nelkenöl, Thymianöl (Thymol s. S. 363), Lavendel-, Rosen- und Eukalyptusöl.

Oleum Caryophyllorum, Nelkenöl. Größere Mengen erregen Schwindel und rauschartigen Zustand. Nach 30 g wurden neben örtlichen Reizerscheinungen, Atmungsbeschwerden, Blaufärbung des Gesichtes, kalter Schweiß und ein komatöser Zustand beobachtet. — Der Hauptbestandteil dieses Öls ist auch im Bayöl (von *Myrcia* oder *Pimenta acris*) enthalten. Der sog. Bayrum, der vielfach zu Kopfwaschungen dient, kann zu Hautausschlägen Veranlassung geben.

Oleum Thymi, Thymianöl, gleicht in seiner Wirkung sehr dem S. 363 erwähnten Thymol. Das Öl ruft Hautreizungen, Brennen auf den Schleimhäuten (Schlund, Magen) hervor und große Dosen sollen als Abortivum wirken.

Oleum Lavendulae, Lavendelöl. Über die toxikologische Wirkung ist nicht viel bekannt: in einem Falle, wo eine Flasche Lavendelöl in der Tasche zerbrach, kam es zu Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerz und Frösteln.

Oleum Rosae, Rosenöl. Wegen seiner Seltenheit und Kostbarkeit wird dieses ätherische Öl kaum Veranlassung zu Vergiftungen geben. Die Wirkung — Magen-

beschwerden und Schlafsucht, die sich nach einigen Tropfen einstellten — dürfte auf dem Gehalt an Geraniol und Citronellol beruhen.

Oleum Eucalypti, Eukalyptusöl, ist Bestandteil einiger Mundwässer. Besteht hauptsächlich aus Eukalyptol. — Es wirkt auf der Haut reizend, auf Schleimhäuten schmerzzerregend. Die Hauptwirkung äußert sich in Lähmung des Gehirns und des Rückenmarks, daneben Herabsetzung der Herztätigkeit und der Atmung. Nach innerlichen kleinen Gaben wurde ein quaddelförmiger Hautausschlag neben einigen anderen harmlosen Erscheinungen gesehen. Größere Gaben (1 Eßlöffel und mehr) bewirkten ausgeprägte Betäubung neben Pupillenverengung, schwachem, frequentem Puls, Blaufärbung des Gesichtes, Atemnot, Erbrechen und Tod im Kollaps. Der Harn nimmt wie nach Terpentinölgebrauch einen veilchenartigen Geruch an. Einatmung des Öls soll zu Eiweißharnen führen können.

Von anderen, den ätherischen Ölen nahestehenden Körpern verdiente noch Erwähnung Benzaldehyd und Salizylsäuremethylester.

Benzaldehyd, echtes Bittermandelöl, besitzt keine erhebliche Giftigkeit. Es ist daher gegen seinen Gebrauch als Geruchskorrigens in der Kosmetik nichts einzuwenden, vorausgesetzt, daß es sich nicht um blausäurehaltiges Bittermandelöl handelt. Vergiftungen mit reinem Benzaldehyd, das bei Tieren methämoglobin bildend und krampferregend wirkt, sind beim Menschen nicht beschrieben.

Über das ähnlich riechende aber stark giftige Nitrobenzol s. S. 365.

Salizylsäuremethylester, künstliches Wintergrünöl (Gaultheriaöl) von *Gaultheria procumbens*. Dient als Geruchskorrigens. Die Wirkung gleicht zum Teil der der Salizylsäure. Bei einem Knaben bewirkten 15 g (innerlich) Magendarmkatarrh, beschleunigte Herztätigkeit, Atembeschwerden und Hörstörungen. 30 g wirkten unter schweren (komatösen) Vergiftungserscheinungen tödlich. — Bei ordnungsmäßigem Gebrauch der Salizylsäure enthaltenden Mundwässer sind Vergiftungen kaum zu befürchten.

Den ätherischen Ölen stehen in manchen Beziehungen nahe:

Perubalsam und Styrax.

Balsamum Peruvianum, Perubalsam, dient seines angenehmen Geruches wegen als Zusatz zu Haarwässern und Pomaden. Er sowie der Storax (Styrax) werden in der Dermatologie erfolgreich gegen Krätze benutzt. Doch vermag schon der äußerliche Gebrauch (Einreibung) schwere, selbst tödliche Vergiftungen hervorzurufen. Außer Hautreizung und -entzündung, Nesselausschlag, Übelkeit kann es zu schweren Erkrankungen der Harnwege kommen, die sich in Blasenreizung, Nierenbeckenentzündung und vor allem in Nierenentzündung (selbst mit tödlichem Ausgange!) mit oder ohne Blut und Zylindern im Harn äußern kann. Ein Säugling starb sogar, nachdem er an eine mit Perubalsam beschmiert gewesene Brust angelegt worden war.

Perubalsam wird auch synthetisch dargestellt (Perugen); Vergiftungen hiermit sind nicht bekannt. Daß die Giftwirkungen bei verfälschtem Balsam eher auftreten als bei dem reinen Produkt, liegt auf der Hand.

Wie Perubalsam besteht ebenfalls aus Zimtsäureestern (neben Benzoesäureestern) Styrax, der Balsam von *Liquidambar orientalis*. Wird zu ähnlichen oder gleichen Zwecken wie Perubalsam äußerlich benutzt und kann bei gleicher Anwendung wie dieser zu Entzündungen der Niere mit Eiweißharnen usw. führen.

Quillajarinde,

die Rinde von *Quillaja Saponaria* (Chile) enthält als wirksame Bestandteile Saponine und zwar ein ungiftiges Saponin und die giftigen Saponine Quillajasäure

und Sapotoxin. Die Rinde oder ihr Extrakt finden wegen ihres starken Schäumens in der Kosmetik bei der Herstellung von Shampoo-Lösungen oder -Puder Verwendung. Der Gehalt an Saponinen beträgt im ganzen fast 10%. Nach selbst kleinen innerlich genommenen Mengen können Reizerscheinungen an den verschiedensten Schleimhäuten (Mund, Bronchien, Magen, Darm) mit entsprechenden Erscheinungen (Kratzen im Halse, Übelkeit, Erbrechen, Durchfall mit Kolik, Harnbeschwerden) auftreten. Andererseits wurde in einem Falle eine große Dosis (130 g der Rinde als Infus) überstanden, nachdem sich Frostgefühl, Magenbeschwerden, Kopfschmerz, Zittern, schlechte Herztätigkeit, Ohnmacht, Erbrechen, starker Harndrang und erhebliche Harnvermehrung eingestellt hatten. — Auf die Augenbindehaut und die Nasenschleimhaut gepulvert, erzeugt Quillaja Tränenträufeln bzw. Niesen.

Die meisten Saponine werden vom Darm aus so gut wie nicht resorbiert, bewirken daher nur die genannten lokalen Erscheinungen. Einspritzungen unter die Haut wirken dagegen sehr giftig, u. a. erfolgt Auflösung der roten Blutkörperchen.

Spanische Fliegen,

Kanthariden (Cantharides), der Käfer *Lytta vesicatoria*, finden in der Kosmetik als Tinctura Cantharidum als Zusatz zu haarwuchsbefördernden Mitteln Verwendung. Der wirksame Bestandteil, das Kantharidin, befindet sich in allen Teilen des Körpers der Tiere. Es ist ein heftiges Gift (tödliche Dosis etwa 0,03 g), das außerordentlich stark reizend auf die Gewebe wirkt. Insbesondere wird das Urogenitalsystem gereizt, was die Droge in den Ruf eines Aphrodisiakums gebracht hat. Im Altertum wie in der Neuzeit wurden zahlreiche Fälle von Vergiftungen solcher „Liebestränke“ gemeldet. Doch sind auch ökonomische und medizinale Vergiftungen beschrieben. Die 10%ige Tinktur wirkt zu etwa 30 g tödlich. Die Haupterscheinungen sind: Reizung der Haut (heftige Blasenbildung) und der Schleimhäute (Magendarmkanal) sowie der Harnwege, die mit schwerer, selbst tödlicher Nierenentzündung endigen kann. Ins Auge gebracht, bewirkt Kantharidenpulver (oder Tinktur) starke Bindehaut-, Hornhaut- und Irisentzündung. Bei der innerlichen Aufnahme oder nach Resorption von der durch das Gift zerstörten Haut aus findet man neben örtlichen Reizwirkungen Schmerzen und Brennen in Mund, Schlund, Magen und Darm, Kopfschmerz, Schwindel, Erbrechen, Speichelfluß, schleimiger oder blutiger Durchfall, Schmerzen in den gesamten Harnwegen von der Niere bis zur Harnröhrenmündung, Blasenkatarrh, schmerzhafte Erektionen, Samenfluß, gesteigerte Geschlechterregbarkeit. Der eiweißhaltige Harn ist oft blutig, mitunter folgen Harnverhaltung und Urämie und in diesem Zustande tritt der Tod ein unter allgemeinen Lähmungserscheinungen.

Die gesetzliche Maximalgabe beträgt für die Tinctura Cantharidum pro dosi 0,5 g. Bei einer Vergiftung überlasse man die Behandlung dem Arzt, allenfalls gebe man ein Abführmittel oder schleimige Getränke, dagegen (wegen der Löslichkeit des Giftes) keine fetten Öle oder Milch.

Literatur.

Da das Anführen eines jeden Zitates im Text als Fußnote bei der Vielseitigkeit des Inhaltes und der Kasuistik zu weit führen würde, sei hier nur auf die benutzten Sammelwerke der Toxikologie verwiesen:

Dittrichs Handbuch der ärztlichen Sachverständigentätigkeit. Abt. Vergiftungen (2 Teile) von Erben (Wien u. Leipzig 1909 u. 1910).

Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen (Stuttgart 1906).

v. Jaksch, Die Vergiftungen (Wien u. Leipzig 1910).

Lewin, Die Nebenwirkungen der Arzneimittel (Berlin 1899).

Seifert, Die Nebenwirkungen der modernen Arzneimittel (Würzburg 1915).

Ferner:

Vorschriften über den Handel mit Giften.

Urban, Gesetzliche Bestimmungen nebst Nachtrag, Giftverbrauch-Buch für Apotheken und Drogisten.

Baumann, Der Gift- und Farbwarenhandel. Berlin 1901.

Kapitel 17.

Physikalische Chemie der Kosmetik.

Von Dr. Raphael Ed. Liesegang-Frankfurt a. M.

In den sämtlichen Abschnitten über die Herstellung und die Wirkung der kosmetischen Mittel spielt natürlich der physikalisch-chemische Gesichtspunkt eine wichtige Rolle. Zur Vermeidung von Wiederholungen werden deshalb hier die Tatsachen und Erklärungsversuche in der Hauptsache unter den Schlagwörtern der physikalischen Chemie und der Kolloidchemie zusammengefaßt. Eine eingehende Erläuterung dieser Schlagwörter selber ist natürlich auf diesem begrenzten Raum nicht möglich. Es wird dazu auf die Handbücher jener Wissenschaften verwiesen. Aus dem gleichen Grunde werden sich die Beispiele auf die weniger einfachen beschränken. Die gelegentliche Erwähnung eines Handelspräparats soll keine Empfehlung desselben bedeuten.

Die verschiedenen Formen der Lösung. Zum Eingehen auf die Lehre von der Ionisation der Elektrolytlösungen liegt hier nur wenig Anlaß vor. Nur die hydrolytische Spaltung der Seifen muß erwähnt werden. Ehemals hat man den Hauptteil ihrer reinigenden Wirkung auf das Freiwerden von Alkali auch aus neutralen Seifen zurückzuführen dürfen geglaubt. Wirkungen desselben können selbstverständlich nicht bestritten werden. Aber in der Kosmetik sucht man gerade diese zu vermeiden. Eine Angabe von W. Ostwald ist dabei von Bedeutung: Die ebenfalls hydrolytisch abgespaltene Fettsäure wird von der Haut adsorbiert. Dadurch muß in der Lösung die Hydrolyse weiter fortschreiten. — Die eigentliche Wirkung der Seife beruht jedoch nicht auf dieser Hydrolyse. Weshalb sollte das Alkali (besonders bei der großen Verdünnung) die energiefordernde Reaktion mit den Glyceriden des Schmutzes eingehen. Viel leichter würde es sich doch mit den eben verlassenen Fettsäuren oder sauren Salzen wieder vereinigen. Auch die Entfernbarekeit von Mineralölflecken mit Seifenlösungen steht nicht im Einklang mit der Alkalihypothese. Deshalb traten die später zu beschreibenden kolloidchemischen Anschauungen an deren Stelle. Nach seinen Stalagmometerversuchen schreibt auch S. A. Shorter¹⁾ der unzersetzten Seife allein die eigentliche reinigende Wirkung zu. Selbst die Wirkung von zugesetztem Alkali will er kolloidchemisch deuten.

Von bemerkenswerten Lösungen von Nichteletkrolyten in Nichteletkrolyten seien diejenigen der Duftstoffe in Fetten und Ölen erwähnt. Bekanntlich läßt sich diese Effleurage bei gewissen Blütenarten mit fertiger Ausbildung der ätherischen Öle nicht ohne weiteres anwenden. Man muß erst die Zellwände zerstören. In der

¹⁾ S. A. Shorter, Journ. Soc. Chem. Ind. 35, 549, 1916.

Kälte ist also das Diffusionsvermögen der Öle in diesen Membranen zu gering. Als Lösemittel für die ätherischen Öle beim Destillationsverfahren besitzen manche Flüssigkeiten mit niedrigerem Siedepunkt (Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol) Vorteile vor dem Wasser. Denn bei der hohen Verdampfungstemperatur des Wassers bilden sich leicht harzige Polymerisationsprodukte der Öle. Außerdem wird durch die Einwirkung des Wassers auf gewisse Bestandteile die schließliche Abscheidung der Öle erschwert. Selbstverständlich erfordern die niedriger siedenden Lösemittel die Verwendung künstlicher Kälte zur Kondensation¹⁾. Andererseits hat man bei der Bereitung der Parfüms selbst durch die Wahl besonderer Lösungsmittel eine zu rasche Verflüchtigung zu hindern versucht. So hat Sachsse auf ein entsprechendes Fixierungsvermögen der Azetylsalizylsäurealkylester²⁾ hingewiesen. Über die wichtige Tatsache des Einflusses der Reihenfolge der Auflösungen von ätherischen Ölen usw. auf die Geruchsqualität der Mischung liegen anscheinend noch keine physikalisch-chemischen Untersuchungen vor.

Absichtlich unvollkommene Lösungen sind bezweckt bei den meisten Entfernungen des natürlichen Fetts von Haut und Haar. Deshalb auch die überfetteten Seifen und die ölhaltigen Haarwässer. E. Dieterich schreibt dem Alkohol in den schwach alkalischen Haarwässern eine Verminderung der Alkaliwirkung auf die Fettlösung zu³⁾. Aus diesem Grunde seien sie Seifenwaschungen vorzuziehen. Nur als Vorbereitung zur Bleichung des Haars mit Wasserstoffsuperoxyd oder zu seinen verschiedenen Arten der Färbung ist eine vollkommene Entfettung mit einer schwachen warmen Sodalösung notwendig. Diese Flüssigkeiten würden sonst das Haar nicht benetzen. Nach den Erfahrungen der Pelzfärber handelt es sich bei der Alkalibehandlung allerdings vielleicht nicht ausschließlich um eine Entfettung. Man rechnet dort zugleich mit einer Aufräuhung der Oberfläche des Haars⁴⁾. Diese Strukturveränderung soll das Haar erst aufnahmefähig für die Farbstoffe machen.

Wahrscheinlich wird die Auflösung des Fetts und des Eiweißes durch enzymatische Verdauung auch einmal für die Kosmetik Bedeutung gewinnen. Röhm und Haas haben allerdings bisher das tryptische Enzym der Bauchspeicheldrüse nur zur Stoffwäsche verwandt⁵⁾. Man würde sich damit übrigens dem von Unna⁶⁾ vorgeschlagenen Prinzip der „Dunstumschläge mit Verdauungsflüssigkeiten“ nähern.

Übersättigte Lösungen kommen auf diesem Gebiet eigentlich nur bei den Kohlensäure- oder Sauerstoffbädern in Betracht. Das Gas soll daraus möglichst erst in Berührung mit dem Körper als solches frei werden. Diesen Zweck hat Fendler⁷⁾ bei seinen aus Bikarbonat und Säure erzeugten Kohlensäurebädern durch Zugabe von etwas fein verteiltem Gips erreichen wollen. Die Kohlensäure soll sich dadurch feinblasiger als im gewöhnlichen Kohlensäurebad entwickeln. Die Eigenschaften des im (patentierten) Ozetbade naszierenden Sauerstoffs hat Sarason⁸⁾ wiederholt geschildert: Es bleibt eine große Menge desselben zunächst übersättigt gelöst. Die Unebenheiten des gebadeten Körpers geben dann Anlaß zur Aufhebung der Übersättigung. Nach Bildung des ersten Gasbläschens wird dieses dann wohl als solches eine Keimwirkung ausüben⁹⁾. — Das Vorhandensein

¹⁾ C. de Chessin Charchewsky, Zeitschr. angew. Chemie **27** III, 42, 1914.

²⁾ E. Sachsse & Co., DRP. 288952 vom 30. März 1915.

³⁾ E. Dieterich, Manual 348.

⁴⁾ F. König, Zeitschr. angew. Chemie **27** I, 529, 1914.

⁵⁾ Röhm u. Haas, DRP. 263923.

⁶⁾ P. G. Unna, Dermatolog. Wochenschr. **62**, 403, 1916.

⁷⁾ G. Fendler, DRP. 288944 vom 18. Februar 1913.

⁸⁾ L. Sarason, D. med. Wochenschr. **1904**, 43; **1909**, 41. — Therapie d. Gegenw. **1910**, 6. — Zeitschr. f. Balneol. **1910**, 6.

⁹⁾ R. E. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. **16**, 76, 1915.

einer übersättigten Lösung von elementarem Schwefel in entsprechenden Schwefelbädern ist dagegen nur im allerersten Stadium wahrscheinlich. Nach begonnener Trübung sind allzu viele Keime vorhanden. Im Gegensatz zu den aus dem Bade entweichenden Gaskeimen bleiben diese dauernd im Bad.

Elkan stützt sich bei der Bereitung eines solchen Schwefelbades auf ein physikalisch-chemisches Lösungsprinzip: Freie Säuren würden bei ihrer Wirkung auf Thiosulfate oder Alkalisulfide den Schwefel zu rasch in eine wenig disperse Form bringen. Ebenso wie die großen Gasblasen würden aber auch die größeren Schwefelteilchen ihre Wirksamkeit verlieren. Deshalb benutzt er ein im Wasser stufenweise dissoziierendes saures Salz. So lassen die Alkalibisulfate nur allmählich den Säurecharakter wirksam werden¹⁾. Die dabei entstehende kolloide Schwefel-lösung leitet zur nächsten Betrachtung hinüber:

Suspensionen. Auch in der Kosmetik finden einige Schüttelmixturen Verwendung. Z. B. die flüssigen Schminken aus Talk, Zinkoxyd, Glyzerin, Wasser usw. Auch der Laie wird bei ihnen nicht mehr von Lösung sprechen. Sie seien hier als extremes Beispiel genannt. Der lange schwebenbleibende Schwefel der Schwefelbäder oder die beim Einguß einer alkoholischen Myrrhentinktur in Wasser entstehende Milch ist das andere Extrem für das Verhalten eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit²⁾.

Dazwischen liegen die durch sehr viskose Massen haltbar gemachten Suspensionen. Unnas Zinkoxydgelatine ist ein Beispiel. Ausschließlich kommt es hierbei übrigens nicht auf die Viskosität an. Kalziumkarbonat wird von Gelatine auffällig schlecht getragen. Dagegen kann sich dieser Stoff bekanntlich auch in weichen Zahnpasten ohne Absetzung halten. Gelatine kann einigen Stoffen gegenüber durch teilweisen hydrolytischen Abbau erhöhte Schutzkolloidwirkung erhalten³⁾. Hierbei sinkt ihre Viskosität erheblich. Auch dies spricht natürlich gegen eine Alleinherrschaft der Viskositätstheorie.

Emulsionen. Bei den feinen Verteilungen einer Flüssigkeit in einer anderen ist der Unterschied des spezifischen Gewichts meist geringer als bei den Suspensionen. Trotzdem muß man auch hier zur Haltbarmachung gewöhnlich Schutzkolloide anwenden. Deshalb der Zusatz von Gummiarabikumschleim bei den Lebertran-, Rizinusöl-, Terpentinölemulsionen der Pharmazie. Er wurde von der Kosmetik bei der Bereitung der Lanolinemulsionen übernommen. Bei der Verwendung derselben als Augenwasser kann man allerdings diesen Zusatz wegen seiner Klebrigkeit nicht gebrauchen. Man benutzt dann die Schutzkolloidwirkung der Seife. Unge-reinigtes Wollfett enthält noch Reste der zur Wollwäsche benutzten Seifen. Mit diesem würde sich unmittelbar eine Emulsion in Wasser herstellen lassen. Das reine Wollfett vermag dagegen ohne Zusatz keine beständige Emulsion mit Lanolin als disperser Phase zu bilden.

Anders ist es dagegen bei Emulsionen mit Wasser als disperser Phase. Eine solche entsteht beim Einkneten einer begrenzten Wassermenge in Wollfett. Bei der Bereitung von Adeps lanae ist also ein Schutzkolloid nicht nötig. In Unnas Eucarin ist die Oxycholesteringruppe⁴⁾ als der hydrophile Anteil des Wollfetts

¹⁾ DRP. 302039 vom 19. Januar 1917.

²⁾ Auch das in einem Zahnwasser gelöste Salol geht bei der Verdünnung mit Wasser in eine Suspension von Kriställchen über. Deshalb wird von Lingner die Salolfreiheit des Odols besonders hervorgehoben.

³⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl. 176, 363, 1918. — R. E. Liesegang, Schichtungen bei Diffusionen, 31, 1907.

⁴⁾ Nach P. G. Unna, Mediz. Klinik 1907 Nr. 42, 43.

isoliert. Es vermag eine besonders große Wassermenge in einer Paraffinsalbe zu emulgieren.

Je nach den Mengenverhältnissen bildet also das Lipoid oder das Wasser die disperse Phase. Letzteres ist wahrscheinlich auch beim Cold cream und verschiedenen Salbengrundlagen mit Wachs oder Ölen und Gummiarabikum oder Gelatine oder Seife der Fall.

Bei den Suspensionen tritt dagegen diese Umkehrung der Verteilung bei Änderung der Mengenverhältnisse gewöhnlich nicht ein. Ganz ausgeschlossen ist allerdings auch hier nicht ein disperser Zustand der flüssigen Phase. Es sei nur an die staubbedeckten Wassertropfen bei der Bodenreinigung erinnert. Bei den gefetteten Pudern ist aber auch bei nur 3% Wollfettgehalt das feste Material das Eingehüllte. Das „Dispersionsmittel“ ist in diesen Fettpudern übrigens in einer eigenartigen Form: Es bildet nach der Verdunstung des notwendigen Lösemittels selber auch keine zusammenhängende Phase.

Ein auch für die kosmetische Chemie und Physik sehr interessantes Gebiet stellen die Emulsionen mit gleichmäßigeren Mengenverhältnissen der Einzelbestandteile dar: Robertson¹⁾ erhielt durch Schütteln von schwach alkalisch gemachtem Wasser mit der gleichen Menge Olivenöl eine sehr stabile Emulsion. In dieser bildet das Öl die innere Phase. D. h. das Öl ist in Form kugliger Tröpfchen im Wasser suspendiert. Das bleibt zunächst auch bei einer Verminderung des Wassergehalts noch so. Wichtig ist dabei die erhebliche Steigerung der Viskosität. Bei noch weiterer Verminderung des Wassers entstand aber aus dieser Salbe eine leichtflüssige gelbe Emulsion. Jetzt bildete das Wasser die innere Phase. Diese „Wasser“-Ölemulsion läßt sich nachträglich mit einem trocknen Körnchen eines nur öllöslichen Sudanfarbstoffs färben. Bei der erstgenannten „Öl“-Wasseremulsion ist dies dagegen nicht möglich. Nach den systematischen Versuchen von Wa. Ostwald²⁾ ist in einem ziemlich weiten Gebiet der gleichzeitigen Existenzmöglichkeit beider Emulsionsarten. Die Vorgeschichte der Mischung ist hier dann von ausschlaggebender Bedeutung. Eine derartige „Öl“-Wasseremulsion kann leicht umschlagen in eine „Wasser“-Ölemulsion. Das tritt z. B. auch ein bei der Verdunstung eines Teils des Wassers unter dem Einfluß der Hautwärme aus einer dünn aufgestrichenen Schicht. Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei Milch und Butter. Milch gibt erst nach Verdunstung des Wassers durch Emulsionsumschlag einen Fettfleck auf Papier. So wirken auch ölarme kosmetische Emulsionen nach Verdunstung des Wassers einfettend.

Ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch beim Zusammenbringen von viel näherstehenden Stoffen: Beijerinck³⁾ konnte selbst durch langes Schütteln von 10%iger Gelatine- mit 2%iger Agarlösung keine homogene Mischung erzielen. Stets war die kleinere Lösung emulsionsförmig in der größeren verteilt. Noch deutlicher wurde dieser Emulsionscharakter bei Verwendung einer 10%igen Lösung von löslicher Stärke an Stelle der Agarlösung. Je nach den Mengenverhältnissen bildete die Stärkelösung oder die Gelatinelösung die disperse Phase. Häufig genug enthalten die kosmetischen Vorschriften Mischungen von zwei solcher hydrophiler Kolloide. Man hat bisher bei kleinen Abänderungen derselben nur mit quantitativen Unterschieden gerechnet. Die obigen Beobachtungen machen dagegen auf die Möglichkeit qualitativer Unterschiede aufmerksam⁴⁾.

¹⁾ T. B. Robertson, Kolloid-Zeitschr. 7, 7, 1910.

²⁾ Wa. Ostwald, Kolloid-Zeitschr. 6, 103, 1910.

³⁾ M. W. Beijerinck, Kolloid-Zeitschr. 7, 16, 1910.

⁴⁾ Eine Zusammenfassung: R. E. Liesegang, Archiv f. Entwicklungs-Mechanik 34, 452, 1912.

Ein Gewaltmittel zur Erzwingung einer Emulgierung heterogener Stoffe besteht in der Verrührung der Schmalzen bis zur erfolgten Erstarrung.

Kolloide Lösungen. Mit ihnen hat man besonders bei den Vorbereitungen zur Herstellung des Gelees, Bandolien und ähnlichem zu tun. So ist Gelatine in Wasser zweifellos kolloid gelöst. Denn sie vermag nicht durch Membranen hindurch zu dialysieren. Trotzdem kann es sich hierbei vielleicht um eine echte Lösung handeln. D. h. wenigstens ein Teil der Gelatine kann darin bis in die Moleküle gespalten sein. Es besteht nämlich nicht immer der gewöhnlich behauptete Gegensatz zwischen kolloiden und echten Lösungen. Bei der Gelatine sind die einfachen Moleküle schon zu groß zur Dialyse. Man darf das Konventionelle bei dem Ausdruck „Kolloid“ nicht vergessen. Einerseits sollen die Einzelteilchen nicht mehr mit dem Mikroskop erkennbar sein. Das ist die obere Grenze (bei $0,1 \mu$). Die untere Grenze (bei $1 \mu\mu$) ist gewöhnlich durch die noch ultramikroskopische Erkennbarkeit gegeben.

So kann ein lückenloser Anstieg der Größe beim gleichen Stoff möglich sein vom nicht mehr sichtbar zu machenden Molekül bis zur groben Emulsion oder Suspension¹⁾. Der Unterschied ist nachher nur noch ein gradueller.

Für die Kosmetik besonders interessant ist ein Vergleich der alkoholischen und der wäßrigen Seifenlösungen. In ersteren zeigen sie gar keine kolloiden Eigenschaften. (Ihre übliche Bezeichnung als kristalloid könnte irreführend sein. Denn auch die dispersen Teile von kolloiden Lösungen können Kristallform haben.) Ihre Siedepunktserhöhung entspricht dem normalen Molekulargewicht. In konzentrierter wäßriger Lösung erteilen die dem Wasser dagegen keine merkliche Siedepunktserhöhung. Außerdem üben sie eine Schutzwirkung gegenüber kolloidem Gold aus²⁾. Demnach ist in wäßrigen Lösungen die Seife kolloid gelöst. Je nach dem Lösungsmittel verhält sie sich also verschieden.

Deshalb ist auch die von E. Dieterich vorgeschlagene Reinigung der konzentrierten wässrigen Seifenlösungen durch Dialyse möglich.

Gallertbildung. Zsigmondy hat das den Gelatinelösungen ähnliche Gallertbilden der erkaltenden wäßrigen Seifenlösungen ebenfalls als ein Zeichen für deren Kolloidnatur angegeben. Aus der Opodeldokbereitung ist jedoch dem kosmetischen Chemiker auch das Gallertbildungsvermögen alkoholischer Seifenlösungen bekannt. Jene Folgerung war also nicht durchaus zwingend.

Der Opodeldok soll frei von Kristallen sein. Die ultramikroskopischen Untersuchungen Bachmanns³⁾ haben jedoch eine Zusammensetzung der Seifengallerten aus sehr kleinen Kristallen ergeben. Die obige Forderung kann also nur die Größenordnung betreffen. Man meint damit einen höchstens kryptokristallinen Aufbau.

Für die zu Gelees usw. benutzten Agar- oder Gelatinegallerte hat die früher beliebte Bütschliche Wabentheorie ihre Bedeutung verloren. Manches wies auf einen Aufbau aus ganz erheblich viel feineren Elementen hin⁴⁾. Bachmanns ultramikroskopische Studien haben dies dann bestätigt.

Opodeldok und Gelatinegelees verflüssigen sich beim Auftrag auf die warme Haut wieder. Es sind reversible Gallerte. Irreversible Gallerten haben bisher in der Kosmetik keine Anwendung gefunden. Jedoch ist die Verwendung von zerquetschter Kieselsäuregallerte nicht ausgeschlossen. Durch Zusatz von Glycerin, Glyzinal oder andere Glycerinersatzmittel kann man eine fettfreie Salbengrundlage

¹⁾ R. E. Liesegang, Photochem. Studien **1**, 41, 1894.

²⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl. 1918, 309.

³⁾ R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Kolloid-Zeitschr. **11**, 156, 1912.

⁴⁾ R. E. Liesegang, Biolog. Zentralbl. **31**, 445, 1911.

damit herstellen¹⁾. Zwar hat schon Markus²⁾ Kieselsäure zur Herstellung von Emulsionen, Salben, Paster, Cremes für die Haut-, Mund- und Zahnpflege empfohlen. Aber hierbei handelte es sich um ein schon getrocknet gewesenes Präparat. Unna³⁾ ging bei einer seiner Pasten von Kieselgur aus. Die nicht getrocknete Gallerte hat jedoch einen erheblich höheren Dispersitätsgrad.

Der Dispersitätsgrad. Ohne Zusatz von Glycerin, Wollfett oder manchen anderen Stoffen würde die anfänglich salbenartige Kieselsäure beim Aufbewahren zusammenbacken. Damit würde sie natürlich unbrauchbar werden. Dies ist nicht etwa durch einen Wasserverlust bedingt. Auch im zugeschmolzenen Glasrohr würde dies erfolgen. Die Teilchen treten allmählich zu größeren Komplexen zusammen. Mit dieser Dispersitätsverminderung verkleinert sich die Oberfläche. Das kann sekundär (auch im zugeschmolzenen Rohr) eine Wasserabgabe zur Folge haben⁴⁾. Mit derartigen Alterungserscheinungen hat man auch bei anderen Stoffen zu rechnen. Auch die Gallertbildung in der essigsäuren Tonerdelösung gehört hierher.

So muß man bei den Mitteln zur Zahnpflege eine Verminderung des Dispersitätsgrades beim Lagern verhindern. In gewissen Fällen ist der Zusatz von Schutzkolloiden angebracht. Selbstverständlich kann auch ein Verdunsten des Wassers die Ursache sein. Dagegen können dann hygroskopische Zusätze wie Glycerin Abhilfe schaffen.

Denn neben der Härte des Schleifmittels spielt dessen Verteilungsgrad eine außerordentliche Rolle in der Zahnpflege. Ein äußerst fein verteiltes Calcium carbon. praec. mit rundem Korn schädigt den Zahn weniger als ein viel weniger hartes Pflanzenpulver von geringem Dispersitätsgrad und kantiger Oberfläche⁵⁾.

Der verschiedene Dispersitätsgrad der verschiedenen Stärkearten ist bei der Puderfabrikation von Bedeutung.

Adsorption. Von den verschiedenen Funktionen der Puderbedeckung der Haut besteht eine in ihrem Aufsaugevermögen für Flüssigkeiten. Gegenüber den meisten mineralischen Puderarten unterscheiden sich die Stärke und andere vegetabilische Puder durch die starke Ausbildung von inneren Oberflächen. Das kapillare Aufsaugungsvermögen wird dadurch vergrößert.

Unter den Mineralpulvern wird dem Talkum ein besonderes Bindevermögen auch für Öle und Fette zugeschrieben. Man muß in ähnlichen Fällen vielleicht etwas vorsichtig mit dem Wort Adsorption sein. Bei der üblichen Bereitung von Fettpulvern braucht nicht die Gesamtmenge des Fetts oder Öls durch Adsorption festgehalten zu werden. Wenigstens teilweise handelt es sich um eine Aufdrängung. Auch bei gewissen Methoden der Haarfärbung ist dies der Fall. So braucht das auf dem Haar durch Doppelzersetzung naszierende Silber nicht unbedingt adsorbiert zu sein.

Über den Mechanismus der eigentlichen Adsorptionen herrschen vielfach noch falsche Vorstellungen. Viele halten solche nur bei trockenen Stoffen für möglich. In Wirklichkeit können sie jedoch auch durch nasse erfolgen. So läßt sich vielleicht der günstige Einfluß eines Chlorophyllzusatzes zu Kohlensäurebädern⁶⁾ auf eine Adsorption des Gases auf diesem kolloiden Pflanzenfarbstoff erklären. Neuere Untersuchungen von Willstätter weisen wenigstens darauf hin.

¹⁾ R. E. Liesegang u. A. Abelmann, Pharm. Zentralbl. 60, 1919.

²⁾ R. Markus, DRP. 300303 vom 20. Februar 1912.

³⁾ P. G. Unna, Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1884, 38.

⁴⁾ R. E. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. 10, 274, 1912.

⁵⁾ W. D. Miller, D. Monatsschr. f. Zahnheilk. 1907 Nr. 5. — Jung, D. Zahnärztl. Zeit., Nr. 186, 187.

⁶⁾ E. Elkan, DRP. 275939 vom 18. August 1912.

Der zu Adsorptionen bestimmte Stoff darf natürlich nicht vorher schon durch einen anderen Stoff adsorptiv gesättigt sein. Sonst wird zum mindesten eine Verzögerung der beabsichtigten Wirkung herbeigeführt. Fettthaltige Puder werden kein Fett mehr von der Haut adsorbieren. (Das Entschminken mit Vaseline usw. beruht auf einem ganz anderen Prinzip.) Deshalb hat man auch der Holzkohle eine desodorisierende Wirkung durch Adsorption bei der Zahnpflege abzusprechen versucht. Beim längeren Lagern an der Luft wird nämlich das Pulver schon adsorptiv gesättigt. Frisch geglühte Holzkohle ist jedoch adsorptiv stark wirksam. Aus der Riechstoffindustrie ist z. B. die Aufhebung des Moschusgeruchs durch sie bekannt.

Theorie der Seifenwirkung. Nach der Erledigung der Hypothese von der verseifenden Wirkung des aus der Seifenlösung hydrolytisch abgespaltenen Alkalis spielt auch bei den neuen Erklärungsarten der Seifenwirkung die Adsorption eine große Rolle.

Spring machte einige sehr instruktive Versuche mit vollständig entfettetem Kienruß: Dieser bildet in Wasser eine sehr beständige Suspension. In solcher geht er nicht durch Filtrierpapier hindurch. Bei Zusatz von 1% Seifenlösung tut er dies aber wohl. Dabei bleibt das Papier ungefärbt. Das bei dem Versuch ohne Seife schwarz gewordene Filter läßt sich dagegen selbst beim Durchspülen von Wasser von der Rückseite aus nicht vom Ruß befreien. Denn dieser bleibt adsorbiert. Dagegen gelingt die Entfernung beim Durchlaufenlassen von Seifenlösung¹⁾. Spring denkt an die Entstehung einer „kolloiden Verbindung Kohlenstoff-Seife“. Diese Adsorptionsverbindung wird durch Papier und viele andere feste Stoffe nicht mehr fixiert. Entsprechende Beobachtungen machte er mit einer Reihe anderer färbender Stoffe²⁾.

Hier soll also die Adsorption der Seife oder von Spaltungsprodukten derselben auf den Schmutzteilchen die Hauptrolle spielen. Dagegen betont Geppert stärker die Adsorption der Seife auf dem zu reinigenden Körper³⁾. Im Vergleich mit der Adsorption der Schmutzteilchen soll diese Adsorption der Seife eine stärkere sein. Die Körperoberfläche wird also durch die Seife adsorptiv gesättigt. Das macht sie unfähig zu einem längeren Festhalten der Schmutzteilchen.

Die ältere Emulsionstheorie wird von Geppert bestritten. Denn zur Emulsionsentstehung ist normalerweise die freie Beweglichkeit des Fettes gegenüber der Seifenlösung Vorbedingung. Besonders stützt er sich aber bei dieser Ablehnung auf die Entfernbarekeit von Ölflecken durch das saure kolloide Gerbmittel Keradol.

Geppert weist auch eine Entfernbarekeit von Ölflecken durch reines Wasser nach: Filtrierpapier wird teilweise mit einem rotgefärbten Öl getränkt. Dann läßt er von der ungetränkten Stelle aus Wasser hochsteigen. Das Wasser vermag die Ölzone zu durchwandern. Ein Teil des Öls wird vor ihm hergetrieben. Das andere ballt sich zu kleinen roten Tröpfchen zusammen. Er erklärt dies durch eine leichtere Benetzbarkeit der Faser durch das Wasser. Die noch stärker netzende Seifenlösung tut dies in noch viel stärkerem Maße.

Bei einem anderen Versuch werden zwei Stücke Rohseide mit Fettsäure imprägniert. Beim Einlegen des einen in Seifenlösung findet sogleich eine Ablösung der Fettsäure in Tropfen statt. Bei der Einwirkung von verdünnter Lauge auf das andere Stück bildet sich jedoch nur eine Wolke von neu gebildeter Seife. Die

¹⁾ W. Spring, Kolloid-Zeitschr. 4, 161, 1909.

²⁾ W. Spring, Kolloid-Zeitschr. 6, 11, 109, 164, 1910.

³⁾ J. Geppert, D. Mediz. Wochenschr. 44, Nr. 51, 1918.

⁴⁾ J. Geppert, Zeitschr. f. angew. Chemie 30, 85, 1917.

Reinigung ist hier weniger vollkommen. Der Schluß in bezug auf die alte Hydrolysenhypothese ist leicht zu ziehen.

Versuche mit Gelatinegallerte würden einem Vergleich mit der menschlichen Haut noch näher kommen. Eine sehr starke Adsorption von Seife auf dieser war schon früher nachgewiesen worden¹⁾.

Man wird die Springsche Erklärung nicht zugunsten der Geppertschen aufzugeben brauchen. Beide können vielmehr gleichzeitig Bedeutung haben. Daneben darf noch eine besondere Wirkung des Schaums nicht unberücksichtigt bleiben. Es sei auf die Arbeiten von Bechhold und Ziegler über die Trennung von Stoffen durch Schaumausschüttelung hingewiesen²⁾. In der Technik spielt gerade die Ermittlung der „Schaumzahl“ bei der Beurteilung des Waschvermögens einer Seife eine große Rolle. Hartes Wasser vermindert das Schaumvermögen. London hat einen monatlichen Seifenverbrauch von 2 Millionen Kilogramm. Davon gehen durch die Benutzung des harten Themsewassers 460000 Kilogramm Seife verloren³⁾. So gewinnt die Härte des Wassers auch für die Kosmetik eine sehr große Bedeutung.

Benetzung. Nach Gepperts Theorie der Seifenwirkung verdrängt der besser netzende Stoff den schlechter netzenden von seiner Unterlage. Neben den Seifen vermögen noch manche andere Stoffe die Oberflächenspannung des Wassers erheblich herabzusetzen. Statt zur Entfernung von Stoffen benutzt man in anderen Fällen diese Wirkung umgekehrt zu einem besseren Kontaktschaffen mit gewissen anderen Stoffen.

Besonders die Saponine sind hier erwähnenswert. (Selbstverständlich ist wegen der Giftigkeit einer Anzahl derselben große Vorsicht bei ihrer Verwendung für kosmetische Zwecke geboten.) Kobert⁴⁾ hat sie zur Herstellung von Öl-emulsionen in Wasser empfohlen. Ferner als Zusatz zu Sauerstoff- oder Kohlen-säurebädern. Denn sie verhindern auch ein rasches Entweichen der Gase. Nebenbei sei hier ein Zusatz von Zellpech zu Badewässern⁵⁾ erwähnt. Er soll durch Erhöhung der Benetzbarkeit der Haut den Austausch der in den Körpergeweben einerseits und der im Badewasser andererseits befindlichen Stoffe erleichtern.

In Haar- und Mundwässern sollen die Saponine wegen ihres Schaumvermögens die Seife ersetzen. Man könnte auf den Gedanken einer Vereinigung von Seifen und Saponinen kommen. Z. B. zur Herstellung einer Rasierseife. Denn hier kommt es auf die Entstehung eines besonders haltbaren Schaumes an. (Weniger auf einen leicht entstehenden.) Dabei kann jedoch die erwartete Summation der Wirkungen ausbleiben. Bei Verwendung von kaltem weichem Wasser sinkt sogar die Schaumzahl einer Seife durch einen Saponinzusatz. Im Gegensatz zu den Seifen wird das Schaumvermögen der Saponine durch hartes Wasser nicht herabgesetzt. Hier kann also ein Zusatz zur Seife nützlich sein⁶⁾.

In 30 %igem Alkohol verliert Quillaja-Saponin einen Teil seiner Schaumkraft. Beim Verdünnen mit Wasser gewinnt es sie jedoch wieder.

Viskosität. Ein feststehender Schaum aus einem Gas und einer Flüssigkeit. — Er läßt das Hochviskoswerden der Emulsionen aus Wasser und Öl bei etwa gleichen Mengen der beiden Bestandteile verstehen: Das Dispersionsmittel kann nur noch Wände von Seifenblasendicke bilden. Das macht diese weniger beweglich.

¹⁾ R. E. Liesegang, Beitr. z. e. Kolloidchemie d. Lebens 65, 1909.

²⁾ H. Bechhold, Kolloide in Biol. u. Medizin 35, 1912.

³⁾ M. Graempe, Die Seife 3, 494, 1919.

⁴⁾ R. Kobert, Chem. Industrie 39, 120, 1916. — Vgl. auch K. Rotky, Zentralbl. f. Bakt. u. Par. (I) 73, 195, 1914.

⁵⁾ L. Elkan, DRP. 297268 vom 5. September 1913.

⁶⁾ M. Steffan, Seifensiederztg. 42, 1, 23, 68, 115, 137, 1915.

Die Abhängigkeit der Viskosität der Seifen von der Base und von der Art der Fettsäure ist bekannt. Ebenso die Abnahme der Viskosität der Pasten, Salben, Cremes, Gelees mit der Zunahme der Temperatur beim Auftrag auf den Körper. Im Winter sind Fettpuder mit einem weniger viskosen Öl vorteilhafter. Die Verwendung von Vaseline usw. beim Abschminken soll die Viskosität der dünnen Puderschicht erniedrigen. Der Vorgang entspricht der Viskositätsverminderung bei Zusatz von weiterem Dispersionsmittel zu den pastenförmigen Mischungen von Öl und Wasser.

Eine der Funktionen des Glycerins in der Kosmetik beruht auf seiner Viskosität. Deshalb suchte man diese auch bei seinen Ersatzmitteln zu erreichen. Einige derselben (Schleim- oder Gelatinelösungen) beschränkten sich sogar allein hierauf. Das dem Glycerin chemisch am nächsten stehende Tegoglykol ist bei 20° etwa fünfmal dünnflüssiger als Glycerin. Denn es zeigt nach Engler eine Viskosität von 2,8. Diejenige des Glycerins ist dagegen 12,7. Die leicht mögliche Zumischung von Gelatine kann jedoch den nötigen Viskositätsgrad schaffen¹⁾. Ähnliches gilt vom Glyzinal.

Bei der Fabrikation der Natronseifen spielt deren Aussalzbarkeit durch Chlornatrium eine wichtige Rolle. Ebenso wirkt milchsaures Natrium. Das hieraus bestehende viskose Perglycerin kann deshalb nicht mit Seife und seifenähnlichen Mitteln (Thigenol usw.) gemischt werden. Zur Behandlung von spröder Haut oder zur Herstellung von Wasserpasten sind jedoch auch Perglycerin und Perkaglycerin brauchbar.

Hygroskopizität. Auf dieser beruht die zweite Funktion des Glycerins in der Kosmetik. Es zieht stark Wasser an. Deshalb darf es nicht in konzentrierter Form auf die Haut gebracht werden. Sonst würde ein Wasserentzug aus der Haut durch Osmose eintreten.

Erheblich größer sollten die Bedingungen hierzu bei den von Unna als Glycerinersatz vorgeschlagenen starken hygroskopischen Chlorkalziumlösungen¹⁾ sein. Er benutzt z. B. zum Geschmeidigmachen der Hände eine 36%ige Chlorkalziumlösung mit der gleichen Menge Euzerin anhydr. Das osmotische Prinzip der physiologischen Kochsalzlösung ist hierbei also durchaus nicht gewahrt. Vielleicht bleibt die Reizwirkung auf die Haut infolge einer kolloidchemischen Abschwächung durch den Zusatz aus.

Der einwertige Äthylalkohol wirkt nur austrocknend und dadurch schädlich auf die Haut. Auf der anderen Seite steht der wohltuende Einfluß einer verdünnten Lösung des dreiwertigen Alkohols Glycerin. Vielleicht nimmt der zweiwertige Alkohol Glykol eine Mittelstellung ein³⁾.

Gerbung. Das Gegenteil von Geschmeidigmachen bezweckt die Verwendung der essigsauen Tonerde. Deren adstringierende Wirkung gehört fast schon ins therapeutische Gebiet. Die Wirksamkeit der offizinellen 8%igen Lösung vermindert sich mit der beim längeren Stehen eintretenden Trübung und Absetzung des basischen Salzes. Das macht den Eindruck einer langsamen Hydrolyse. Nach Analogie der Erklärungsversuche Wagners⁴⁾ und Quartarolis⁵⁾ eines analogen Vorgangs beim Eisenchlorid handelt es sich jedoch um folgendes: Basisches Salz oder Aluminium-

¹⁾ A. Cantzler, u. A. Splittgerber, D. Parfümerie-Ztg. 3, 63, 1917.

²⁾ P. G. Unna, Pharmaz. Ztg. 60, 673, 1915.

³⁾ R. E. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. 10, 223, 1912. — W. Hübner u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 93, 224, 1919, beobachteten bei ihren Katzenversuchen sogar keine schädlichen Nebenwirkungen beim Inhalieren von 80%igen zerstäubten Chlorkalziumlösungen.

⁴⁾ C. L. Wagner, Kolloid-Ztschr. 14, 153, 1914.

⁵⁾ A. Quartaroli, Gazz. chim. ital. 45 (I), 139, 1915.

hydroxyd bildet sich gleich bei der Auflösung. Jedoch ist es zuerst höchst dispers. Infolge der sehr großen Oberfläche ist ein großer Teil der hydrolytisch abgespaltenen Säure darauf adsorbiert. Allmählich treten die Teilchen zu größeren zusammen. Infolge der Oberflächenverminderung findet ein Adsorptionsrückgang (im Sinne von H. Freundlich) der Säure statt. Letzteres ist also nur eine sekundäre Erscheinung.

Loewy¹⁾ deutet die adstringierende Wirkung der Aluminiumsalze als eine Koagulation der Eiweißbestandteile der Zellen, Zellabsonderungen oder Gewebs-säfte der obersten Schichten. Daneben könne auch eine Dichtung der Gefäß-wandungen eintreten.

Durch Verwendung von chloresurem Aluminium versuchte eine Firma die Wirkung des Chlorats mit der adstringierenden Wirkung der Tonerdeverbindungen für die Mundpflege zu kombinieren. Jedoch ist gegen die Benutzung dieses gefährlichen Salzes in der Kosmetik von E. Caesar²⁾ entschiedener Widerspruch erhoben worden.

Kobert hat auf die adstringierende Wirkung der Moorbäder hingewiesen³⁾. Neben den sogenannten Humussäuren sind lösliche Aluminium- und Eisensalze darin enthalten. Winckel hatte den Gerbstoffen und Phlobaphenen die Hauptwirkung in dieser Beziehung zuschreiben wollen. Kobert bezweifelt jedoch deren Anwesenheit in den für die Bäder präparierten Mooren.

Die stark gerbende Wirkung des Formaldehyds hat man in den wirklich nur kosmetischen Präparaten meist stark gedämpft. Man sorgt für eine langsame Abspaltung aus chemischen oder Adsorptionsverbindungen. In Hagers Handbuch ist nur ein Zahnwasser mit einem geringen Gehalt an freiem Formaldehyd erwähnt. Das Verlangen nach der Herstellung von chemischen Umsetzungsprodukten des Formaldehyds hat seit den Arbeiten Bakelands auf allen Gebieten der angewandten Chemie geherrscht. Als Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd wurde den Bakelitkämmen eine dauernde desinfizierende Wirkung zugeschrieben. Bei derjenigen durch Formaldehyd handelt es sich ebenfalls um Gerbungsvorgänge. Das von Lingner hergestellte Pittylen ist ein Kondensationsprodukt des offizinellen Holzteers mit Formaldehyd. Auch dem daraus hergestellten Kopfwasser wird eine allmähliche Abspaltung von Formaldehyd zugeschrieben. Bei einem Teil der formaldehydhaltigen Streupuder handelt es sich dagegen nur um Adsorptionen.

Färbung. Bei der Puderung des Gesichts entsteht eine von der natürlichen ganz abweichende Lichtreflexion. Die Reflexion des Lichts von jedem Einzelteilchen erweckt den an Pastellbilder erinnernden Eindruck. Erst durch Zwischenlagerung eines fettigen Stoffs wird die Reflexion des Lichts der natürlichen (und dem Ölgemälde) ähnlicher. — Das Deckungsvermögen der Puder ist bis zu einem gewissen Grad abhängig von ihrem Dispersitätsgrad.

Um Verschiedenheiten des Dispersitätsgrades handelt es sich auch bei den verschiedenen Haarfärbungen durch Reduktion von Silbernitrat. Der chemische Vorgang ist der gleiche. Die höhere Verdünnung gibt das hochdisperse Aschblond. Schwarz wird durch ein viel grobkörnigeres Silber erzeugt. Braun steht dazwischen⁴⁾. Zum Teil spielen dabei Unterschiede in der inneren Struktur der Einzelteilchen eine Rolle.

¹⁾ A. Loewy u. R. Wolffenstein, *Biochem. Ztschr.* **78**, 99, 1916.

²⁾ E. Caesar, *Biochem. Ztschr.* **89**, 1, 1918.

³⁾ R. Kobert u. L. Triller, *Ztschr. f. Balneol.* **9**, 15, 1916.

⁴⁾ R. E. Liesegang, *Photogr. Physik*, 19, 1899. — W. Ostwald, *Kolloidchem. Beihefte* **2**, 409, 1911.

Katalyse. Hauptsächlich bei der Bleichung der Haare und bei der Mundreinigung hat die kosmetische Chemie bisher mit katalytischen Wirkungen zu tun gehabt. Es handelt sich dabei um die Bildung von naszierendem Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd oder anderen Peroxyden. Die zu behandelnde organische Substanz selbst wirkt dabei als Katalysator.

In anderen Fällen wird jedoch noch ein besonderer Zusatz von Katalysatoren notwendig. So hat man daran bei der Herstellung von Sauerstoffbädern aus Wasserstoffsuperoxyd und bei derjenigen von peroxydhaltigen Seifen gedacht.

Die zahlreichen Anwendungen kolloider Metalle als Katalysatoren greifen schon ins Gebiet der Therapie hinüber.

Kapitel 18.

Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Geruch.

Von Privatdozent Dr. Hans Henning-Frankfurt a. M.

(Mit 1 Abbildung.)

1. Die Probleme.

Geruchsforschung und kosmetische Chemie standen seit jeher in innigster Fühlung, und sie werden auch in Zukunft Hand in Hand gehen müssen: das eine Gebiet stellt und löst dem anderen Probleme, und dieses gibt die Anregungen zurück. Manches wertvolle Ergebnis der Geruchsforschung verdanken wir der Parfümindustrie oder der kosmetischen Chemie und umgekehrt; immer wieder treffen beide sich in den Hauptfragen nach dem Wesen des Geruches und nach der Wirkung von Gerüchen auf den Menschen. So ist es kein Wunder, daß wir als Autoren der Geruchsforschung wie der kosmetischen Fächer eine bunte Reihe von Männern zu nennen haben: Chemiker, Pharmazeuten, Industrielle, Psychologen, Ärzte usw.

Zwischen Geruchsforschung und kosmetischer Chemie laufen viel reichere Fäden als zwischen der Geruchslehre und der Parfümchemie. Den Riechstoffchemiker interessieren nämlich nur solche Gerüche, welche technisch als Parfüms brauchbar sind, und so nennt er Benzol, Anilin, Alkohol, Formaldehyd und andere Substanzen, welche einen deutlichen Geruch verraten, nicht unter der Zahl der Riechstoffe. Der Begriff „Aromatikum“ wird also nicht wissenschaftlich, sondern rein technisch definiert: Aromatika sind solche wohlriechende Körper, welche in der Riechstoffindustrie zu verwerten sind. Daß man die zweite Hälfte der organischen Chemie als die Lehre von den „aromatischen Verbindungen“ bezeichnete, entsprang der irrümlichen Annahme, daß die wohlriechenden Öle sich in der Hauptsache als Benzolderivate erweisen würden, während wir heute wissen, daß diese „aromatischen Verbindungen“ keineswegs den Löwenanteil an den angenehmen Gerüchen stellen.

Die kosmetische Chemie ihrerseits darf sich nicht auf eine so enge Definition der Riechkörper abstimmen. Da viele kosmetische Präparate parfümiert werden, interessiert sie sich zunächst für alles, was die Riechstoffchemie anzugeben weiß. Darüber hinaus hat sie es aber noch mit weiteren riechenden Substanzen zu tun, welche der Riechstoffchemiker vernachlässigt, denn sie wählt ihre Chemikalien nicht lediglich nach dem Wohlgeruche aus, sondern auch nach kosmetischen, pharmazeutischen, hygienischen, ärztlichen und anderen Gesichtspunkten. Wenn

die Wahl eines bestimmten chemischen Körpers beispielsweise für ein kosmetisches Präparat wegen seiner besonderen kosmetischen Eigenschaften unumgänglich ist, dann kann dreierlei eintreten: dieser chemische Stoff besitzt entweder gar keinen, einen angenehmen oder einen unangenehmen Geruch. Das muß der kosmetische Chemiker einfach mit in Kauf nehmen. Weil ein unangenehm oder unpassend riechendes Präparat jedoch einen argen Nachteil in sich trägt, sieht ihr Erfinder sich vor eigentliche Geruchsprobleme gestellt. Für ihn kommen also sowohl Parfüms, als auch andere Gerüche in Frage, die nicht zu den Parfüms gehören, und die man als „kosmetische Gerüche“ zusammenfassen kann. Demnach darf man analog definieren: kosmetische Geruchsstoffe sind solche, die in der kosmetischen Industrie zu verwerten sind.

Die hauptsächlichsten Geruchsfragen, welche der kosmetischen Chemie erwachsen, gliedern sich in die folgenden Abteilungen: 1. im allgemeinsten wissenschaftlichen Rahmen sind die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Geruch aufzuhellen, denn die Kenntnis der Geruchskörper ist in jeder Hinsicht eine überaus wichtige Voraussetzung für die kosmetischen Präparate. Im eigentlichen Sinne wissenschaftlich wird die Kosmetik erst, wenn sie sich auf chemisch definierte Stoffe gründet. Soll ein bewährtes natürliches Mittel, das etwa in Pflanzen vorkommt, synthetisch hergestellt werden, will man sich der Beimengungen entledigen, welche das pflanzliche Produkt enthält, soll das pflanzliche Öl in seinem gesundheitlichen Werte exakt geprüft werden, immer wird die Kenntnis der chemischen Konstitution vonnöten sein. Sucht man neue Präparate, will man sich auf andere Rohstoffe stützen, wünscht man ähnliche Produkte oder kleine Änderungen, überall spricht die chemische Konstitution das erste Wort. Wird ein bestimmter Geruch nötig, darf man von einer Substanz mit wenig geschätztem Duft nicht Abstand nehmen, überall stimmen die Erwägungen sich auf die chemische Konstitution ab. Kurz alles, was den Geruch betrifft, wird erst exakt, wenn wir den chemischen Mechanismus des Geruchs durchschauen. Und dies gilt nicht nur für Präparate, die wir absichtlich wohlriechend gestalten wollen, sondern auch für Stoffe, die wir aus rein kosmetischen oder gesundheitlichen Gründen wählen, die aber ohne unser Zutun, ohne daß es in unserer Absicht lag, eben einen ungeeigneten Geruch aufweisen. 2. Geruchlose Materialien müssen mitunter wohlriechend gemacht werden. Es liegt beispielsweise ein geruchloses Mundwasser oder eine geruchlose Zahnpasta vor, die einen erfrischenden Geruch erhalten soll; oder eine Salbe, die an sich für den besonderen Zweck unansehnlich wirken könnte, muß mit einem Duft versehen werden. 3. Manche aus kosmetischen Gründen gewählten Körper besitzen von sich aus schon einen angenehmen Geruch. Häufig darf man es dabei belassen. Andere Male wirkt der Geruch vielleicht zu penetrant, so daß er geschwächt oder überdeckt werden muß. Mitunter ist der Geruch zwar angenehm, allein er paßt nicht zu dem betreffenden Präparat; beispielsweise darf der Geruch eines Mundwassers uns nicht an Delikatessen erinnern, wenngleich wir letztere noch so sehr schätzen. Öfters ereignet es sich auch, daß die verschiedenen riechenden Prinzipien des Präparates nicht zueinander passen, so daß sie einschattiert werden müssen. 4. Die aus kosmetischen oder ärztlichen Gründen gewählte Substanz ist nicht gerade wohlriechend, sondern mehr oder weniger unangenehm; allein wegen ihrer kosmetischen und medizinischen Vorzüge wollen wir doch nicht von ihr Abstand nehmen. Hier gilt es, den lästigen Geruch zu überdecken, ihn in andere Geruchszusätze passend einzuschattieren oder ihn ganz aufzuheben. In der Parfümindustrie fügt man manchmal absichtlich Gestänke hinzu; so enthält das künstliche Jasminblütenöl den Fäkalgeruch Indol oder Skatol, welcher das Schwere und Lastende in die Geruchsmischung hineinbringt.

Nun müssen wir uns darüber klar werden, in welches Wissensgebiet der Geruch selbst, das Wohlgefällige und Unangenehme daran, das Übertönen und Verdecken eines Duftes, die Einschattierung zur passenden Geruchsmischung u. dgl. gehört. Ganz zweifellos haben wir es hier mit subjektiven Erlebnissen zu tun. Es handelt sich also um Tatsachen der naturwissenschaftlichen oder experimentellen Psychologie. Ihr mathematisch begründeter Abschnitt der Psychophysik gestattet uns, die Gerüche in ein Kontinuum zu ordnen, genau wie die Ton- und Farbeindrücke zu ordnen sind. Hier lassen sich die Gesetze der Geruchsmischung entnehmen, wie analog die Verschmelzung der Töne, der Farben oder Geschmäcke gegeben wird. Es läßt sich kausal verfolgen, wie es mit dem Gefühlston des Angenehmen und Unangenehmen steht u. dgl.

Experimentelle Psychologie und kosmetische Chemie besitzen viel breitere Berührungsflächen, als man gemeiniglich annimmt. Zunächst treffen beide sich bei der Sinnespsychologie des Geruchs im ganzen Umfang der einschlägigen Probleme. Neben der Geruchswirkung steht — für die Kosmetik oft nicht minder wichtig — die Rolle anderer Sinne: das Stechen und Beizen des Stich- oder Schmerzsinnens, das Kühlend-Erfrischende und das Erwärmende des Temperatursinnens, die Qualitäten des Geschmacks, das Leichte oder Lastende des Drucksinnens. Für all diese Hautsinne wurden besondere winzige Sinnesorgane aufgefunden, die in großer Menge unserer Haut eingelagert sind. Sprechen mehrere dieser Sinne zugleich an, so ergeben sich wichtige Kombinationen: der Eindruck des Klebrigen oder Glatten, des Nassen oder Trockenens, des Juckens und Kitzelns, des Öligen oder Pastösen usf.¹⁾ Ebenso wenig darf manches kosmetische Präparat die Empfindlichkeit innerer Organe (des Atmungsweges, des Verdauungssystems usw.) vernachlässigen, die sich im Erlebnis als Organempfindungen äußern. Denn auch hierfür, wie für die Bewegungsempfindungen, die bei manchen kosmetischen Bandagen zu beachten sind, gibt es besondere anatomische Endapparate, welche diese spezifischen Reize aufnehmen.

Des weiten Feldes der Gefühle²⁾ gedachten wir schon. Hier steht zur Diskussion, ob und warum ein Geruch angenehm oder unangenehm wirkt. Nicht minder wichtig ist das Vorstellungsleben: warum regt z. B. eine bestimmte Geruchsmischung meine Phantasie so stark an, eine andere gar nicht? Warum gewöhne ich mich an ein riechendes Produkt, an das zweite nicht? Auch das sind kausal zu beantwortende Aufgaben, welche die experimentelle Psychologie bearbeitet³⁾.

Im Vorübergehen sei wenigstens angemerkt, daß ein angewandter Zweig der experimentellen Psychologie, nämlich die Wirtschaftspsychologie⁴⁾, zahlreiche Fragen der kosmetischen Industrie bearbeitete und löste. Dererlei wurde namentlich in Amerika untersucht und in die Praxis eingeführt, aber neuerdings beschäftigen sich auch die deutschen Hochschulen, besondere Ämter für Berufseignung und Wirtschaftspsychologie sowie Fabrikpsychologen erfolgreich in dieser Hinsicht. Wir bestimmen da zahlenmäßig, wie tief ein bestimmtes Inserat, Plakat, Werbemittel oder Prospektbuch sich in das menschliche Gedächtnis einträgt, vergleichen mit einem anders ausgeführten Werbemittel. Das Experiment enthüllt die nötige Wiederholungsziffer der Bekanntmachung, die geeignetste Flächengröße und Anordnung. Ebenso läßt sich naturwissenschaftlich im psychologischen Experiment erhärten, was auf uns noch als Verfälschung, als unlauterer Wettbewerb, als Nachahmung wirkt; in Deutschland wird dererlei freilich noch mit juristischen Paragraphen entschieden, welche häufig dort nicht mehr von unlauterem Wettbewerb sprechen, wo 100% der Versuchspersonen getäuscht werden und umgekehrt. Analoge Experimente liegen über die erfolgreiche Aufmachung und Verpackung, über Färbung und Geruch, das Kennwort und seine Schriftgröße usw. vor. Kurz, alles, was bisher dem Zufall oder der Willkür überlassen blieb, das wird nun naturwissenschaftlich geregelt. Die Prüfung

¹⁾ Hans Henning, Der Geruch. Kapitel 3. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1916.

²⁾ A. a. O. Kapitel 15.

³⁾ A. a. O. Kapitel 16, 19 und 26.

⁴⁾ Zur Einführung eignet sich am besten Hugo Münsterberg, Psychologie und Wirtschaftsleben, 3. Aufl. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1916.

der Berufseignung, wie sie von der Begabtenauslese und der Not der Zeit diktiert wird, erfaßt ihrerseits natürlich auch die Eignung des Chemikers und des Kosmetikers, des Pharmazeuten und des Händlers, seines Schaufensterdekorateurs wie das Schaufenster selber, die Eignung des Verkäufers wie die Psychologie des Verkaufes, die Eignung des Arbeiters in der kosmetischen Fabrik und seine Arbeit. Mit diesem Hinweis mag es genügen.

Unser eigentliches Thema über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Geruch wird also allenthalben von psychologischen Momenten durchkreuzt. Rein chemisch genommen kann unsere Aufgabe nicht darin bestehen, die Aromatika nach ihrer Konstitutionsformel und ihrer Zugehörigkeit zu den chemischen Klassen (Alkohole, Ester, Aldehyde usw.) einfach zu ordnen, wie dies ohnehin in jedem Lehrbuche der Chemie und der Riechstoffchemie zu lesen steht. Denn von vornherein dürfte man nicht erwarten, daß eine solche Aufzählung den Chemismus des Geruches enthüllt, wie ja die chemisch orientierte Ordnung der Kristalle uns ebensowenig die Regeln ihrer Form, ihrer Färbung und ihres Geschmackes verrät.

Gleichwohl stößt man bei Vertretern ein und derselben chemischen Familie häufig auf Geruchsähnlichkeiten. So duften die meisten Ester nach Früchten. Leider gibt es daneben Ester, die gar nicht fruchtig, sondern nach Koniferen (l-Borneolacetat), nach Zwiebeln (m-Xylen- α -oxy-isobuttersäureäthylester), nach Baldrian (Isovaleriansäureäthylester), nach Hyazinthen (Benzylchloracetat), nach Kamillen (Angelicasäureester, Tiglinsäureester) oder nach Gewürzen (p-Azoimido-benzoessäuremethylester) riechen. Und umgekehrt zeigen außer den Estern noch Angehörige anderer chemischer Klassen einen Fruchtgeruch, so manche Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Acetale, Äther, Aldehyde, Ketone, Phenole und Phenoläther, z. B. Limonen, Dimethyl-2,6-deken-2-ol-8, Zimtaldehyddimethylacetal, die Butyläther, Citral, Äthyl-i-hexylketon, 4-tert-Butylcumaron. Was in dieser Weise von den Fruchtgerüchen gilt, das trifft auch die übrigen Hauptgerüche.

Eines ist aber heute gänzlich gesichert: der Geruch stellt eine konstitutive chemische Eigenschaft dar. Das Ideal der Forschung wäre nun, daß man bei einem Blick auf die chemische Strukturformel sofort den zu erwartenden Geruchseindruck anzugeben vermöchte, und umgekehrt, daß man von vornherein wüßte, welche chemische Strukturformel ein bestimmter von uns wahrgenommener Geruch aufweisen muß, analog wie dererlei bei Farbeindruck und Wellenlänge des Lichtes oder bei musikalischem Klang und Schwingungszahl anzugeben ist. Davon sind wir im Geruchsgebiet freilich noch weit entfernt.

An Quellenwerken in chemischer Hinsicht ist außer F. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie die groß angelegte Monographie über die ätherischen Öle von Gildemeister und Hoffmann¹⁾, ferner Heuslers²⁾ Zusammenstellung der Terpene zu nennen. Beachtenswert sind weiter die Berichte der Firma Schimmel & Co. in Leipzig-Miltitz seit 1890 und die Hinweise in der „Deutschen Parfümerie-Zeitung (Zentralblatt für die Riechstoff-Industrie, Feinseifen-Fabrikation und anschl. Gebiete)“, welche seit 1915 in Berlin erscheint. Sehr gute Abrisse der Riechstoffchemie stammen von Cohn³⁾ und von Klimont⁴⁾. Alle übrigen Seiten unseres Problems behandelt Hennings⁵⁾ Monographie über den Geruch, wo alle Geruchsliteratur aus der Psychologie, Physiologie, Physik, Neurologie, Anatomie,

¹⁾ E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3 Bde. Leipzig 1910, 1913 und 1917. Verlag von Schimmel & Co.

²⁾ F. Heusler, Die Terpene. Fr. Vieweg, Braunschweig 1896.

³⁾ G. Cohn, Die Riechstoffe. (Zugleich 6. Bd., 2. Gruppe, 2. Abt. von Bolley-Englers Handbuch der chemischen Technologie.) Fr. Vieweg, Braunschweig 1904.

⁴⁾ J. M. Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatika. Baldamus, Leipzig 1899.

⁵⁾ Hans Henning, Der Geruch. 533 S. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1916.

Tierpsychologie gesammelt wurde. Bei dem engen Zusammenhang zwischen Geruchspsychologie und Kosmetik können hier nicht alle geruchspsychologischen Kapitel, Tatsachen und Experimente zu Worte kommen, so daß auf diese Monographie als wesentliche Ergänzung verwiesen sei. Einen Überblick über die allerneueste, recht rege Forschung im Geruchsgebiete gab Henning¹⁾ an anderer Stelle.

2. Die Homologie des Geruchs.

Der kausale Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Geruch erhellt zunächst daraus, daß ähnlich gebaute Aromatika auch ähnlich riechen. Anethol, Anäthol und Butenylanisol werden leicht verwechselt, ebenso Vanillin und Protokatechualdehydäthyläther, oder Hydrochinondimethyl- und -diäthyläther.

Wie steht es nun in den homologen Reihen? Ramsay²⁾ hatte darauf gewiesen, daß ihre Anfangsglieder meist geruchlos seien; dasselbe gilt für die Endglieder, welche wegen des atomreichen Moleküls sowohl die Charaktere des Riechkörpers wie die nötige Flüchtigkeit vermissen lassen. Haycraft³⁾ zeigte dann, daß die Geruchsintensität in homologen Reihen von den niederen zu den höheren Reihengliedern zunimmt. Mit anderen Worten: um die Reizschwelle, jenes zum schwächsten Geruche nötige Minimum des Stoffes, zu erreichen, benötigt man bei den niederen Gliedern größere Duftkonzentrationen als bei den ausgiebigeren höheren Gliedern. So nimmt die Geruchsintensität in der Reihe: Chloroform, Bromoform, Jodoform ganz beträchtlich zu. Genauere Messungen stellte Passy⁴⁾ an den Fettsäuren und Alkoholen an.

Tabelle 1.
Die Geruchsstärke in homologen Reihen.

| Zum ebenmerklichen Geruchseindruck sind nötig | | | |
|---|--------------------------------|------------------|---------------------------------|
| bei: | $\frac{1}{1000}$ mg pro l Luft | bei: | $\frac{1}{1000}$ mg pro l Luft: |
| 1. Ameisensäure | 25,0 | 1. Methylalkohol | 1000,0 |
| 2. Essigsäure | 5,0 | 2. Äthylalkohol | 250,0 |
| 3. Propionsäure | 0,05 | 3. Propylalkohol | 10,0 |
| 4. Buttersäure | 0,001 | 4. Butylalkohol | 1,0 |
| 5. Valeriansäure | 0,01 | 5. Amylalkohol | 1,0 |
| 6. Capronsäure | 0,04 | 6. Hexylalkohol | — |
| 7. Heptylsäure | 0,3 | 7. Heptylalkohol | 1,0 |
| 8. Caprylsäure | 0,05 | — | — |
| 9. Nonylsäure | 0,02 | — | — |
| 10. Caprinsäure | 0,05 | — | — |
| 11. Undecylsäure | — | — | — |
| 12. Laurinsäure | 0,01 | — | — |
| 13. Tridecylsäure | — | — | — |
| 14. Myristinsäure | geruchlos | — | — |
| 15. Pentadecylsäure | „ | — | — |
| 16. Palmitinsäure | „ | 16. Cetylalkohol | geruchlos |
| usw. | „ | usw. | usw. |

Mathematisch genau nimmt die geringste zum Geruch nötige Menge in der Fettsäurereihe freilich nicht ab; wir gewahren einen Bruch bei der Valeriansäure,

¹⁾ Hans Henning, Physiologie und Psychologie des Geruchs. Ergebnisse der Physiologie von Asher und Spiro, Bd. 17, S. 572—627, 1919.

²⁾ W. Ramsay, On Smell. Nature 26, S. 187, 1882.

³⁾ J. B. Haycraft, Brain 11, S. 166f., 1888.

⁴⁾ J. Passy, Compt. rend. de la Soc. de Biol., 16. Mai 1892.

Capronsäure, Heptylsäure und der Caprinsäure, was vielleicht an den Ungenauigkeiten der Maßmethode liegt.

Zugleich — und das ist ungleich wertvoller — sicherte Haycraft, daß sich die Geruchsqualität in solchen homologen Reihen allmählich ändert, z. B. in der Reihe der Fettsäuren, der fettsauren Äthyle, Isoamyle, der Benzolreihe, der Reihe der Alkohole, Amine, Phenole usf. Obwohl die einzelnen Glieder solcher homologer Reihen verschieden riechen, so zeigen sie im Geruch doch eine Ähnlichkeit zueinander, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure usf. Hier stehen wir unmittelbar vor den Geheimnissen des geruchlichen Chemismus. Fügen wir nämlich statt eines Gliedes unserer homologen Reihe eine isomere Verbindung ein, so fällt deren Geruch ganz aus demjenigen der Reihe heraus, eben weil chemische Konstitution und Geruchsart zusammengehen.

3. Die Analogie des Geruchs.

Umgekehrt kommt es vor, daß Substanzen verschiedener chemischer Familien trotzdem einen recht ähnlichen Geruch aufweisen.

So werden die Bittermandelölgerüche (Nitrobenzol, Benzaldehyd, Benzonitril, Azimidobenzol, Phenylidiimid, Nitrothiophen, p-Methyltolylketon, p-Fluornitrobenzol, Nitrosoäthylanilin, o-Dinitrosobenzol, p-Fluortoluol, m-Tolylaldehyd) recht leicht verwechselt, obwohl sie alle ganz andere Formeln haben. Der Benzolgeruch gleicht dem des Thiophens, Chinon dem Jod. Analoge Gerüche sind ferner: Vanillin, p-Nitroguajakol und p-Zyanguajakol. Einen analogen Pfefferminzgeruch haben: Tetraäthylharnstoff, Monochloräthylazetessigester, Schwefelsäurediäthylester, Methyläthylazeton, Methylbutylketon, Mesityloxyd, m-Chlorhydrindon, Methyltetramethylenketon, Suberon und andere Stoffe. Oder einen Zitronengeruch hat ebenso Zitral wie Menthonitril und Xylenoxyazetaldehydhydrat usf. Einen Anisgeruch zeigt Anissäureäthylester wie Anethol, dessen Halogenderivate und Isomere, auch Benzyl-n-propylketon. Als frappanteste Geruchsähnlichkeit pflegt man auf den kampherartigen Geruch von Bornylacetat (eines zyklischen Terpens) und von Trichlorpseudobutylalkohol (eines aliphatischen Körpers) hinzuweisen.

Bisher konnte man solche Fälle nicht erklären; man nannte sie nur als Kuriosum dafür, daß völlig verschieden konstituierte Körper gleichwohl ähnlich riechen können. Denn wenn der Geruch eine konstitutive Eigenschaft ist, dann sollten Substanzen von verschiedener Konstitution auch verschieden riechen. Wir werden bald sehen, wie dieses Rätsel sich löst.

4. Die geruchgebenden Elemente.

Auch beim Aroma spielt das periodische System von Lothar Meyer und Mendelejeff mit, welches die chemischen Elemente nach ihren Eigenschaften in acht Gruppen und diese wieder in Glieder ordnet. Das System stellt Elemente bestimmter Entfernungen als unerläßliche Bestandteile riechender Körper. Nach Haycraft sind dies das zweite, vierte und sechste Glied der fünften, sechsten und siebenten Gruppe. Freilich übergeht Haycraft damit wichtige Elemente, zunächst alle ersten Glieder dieser Gruppen, dann Wismut. Den Kohlenstoff dürfen wir auch nicht vergessen; bestehen doch die meisten Riechkörper nur aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Schließlich wollen wir noch das Silizium hinzufügen, nachdem man auf manche aromatisch wirkende Siliziumverbindungen, so auf Triäthylsilikol und Siliziumtriäthylchlorid stieß. Die vervollständigte Liste jenen Elemente, welche zum Geruch prädestinieren, wäre danach die folgende.

Tabelle 2.
Die geruchgebenden Elemente.

| 4. Gruppe: | 5. Gruppe: | 6. Gruppe: | 7. Gruppe: |
|-------------|------------|------------|------------|
| Kohlenstoff | Stickstoff | Sauerstoff | Fluor |
| Silizium | Phosphor | Schwefel | Chlor |
| — | — | — | — |
| — | Arsen | Selen | Brom |
| — | — | — | — |
| — | Antimon | Tellur | Jod |
| — | — | — | — |
| — | Wismut | — | — |

Freilich riechen nicht alle Verbindungen, welche solche Elemente enthalten, z. B. Chlornatrium, viele Antimon- und Wismutsalze usw. So lassen diese Elemente sich nur als Radikale betrachten, zu welchen noch bestimmte Atomgruppen und ein gewisser konstitutiver Charakter hinzutreten müssen. Wohlgerüche sind vorwiegend Kohlenstoffverbindungen; die Mehrzahl der obigen Elemente kommt bloß in Gestänten vor.

Wie steht es nun mit dem Geruch der Elemente selbst? Meist sind sie geruchlos, erst ihre Verbindungen riechen. Hingegen besitzen Fluor, Chlor, Brom und Jod unzweifelhaft einen eigenen Geruch. Zwar wollten Aronsohn und Zwaardemaker den Geruch dieser Halogene nicht gelten lassen, anscheinend weil ihrer Ansicht nach damit der konstitutive Charakter des Geruchs durchbrochen würde. Allein dieses Argument ist nicht stichhaltig, denn wir finden bei anderen konstitutiven Eigenschaften Analogien dazu. So ist der Benzolkern als Radikal der Lumineszenz auch ohne lumineszenzgebende und auxochrome Atomgruppen schon selbst etwas lumineszent, was durch jene Atomgruppen nur verstärkt wird. Entsprechend kann der Geruch der chemischen Elemente durch hinzutretende Atomgruppen verstärkt oder zugleich geändert werden. Ferner ließen sich Unterschiede aus dem atomistischen und dem molekularen Zustand solcher Elemente ableiten.

Wenn die beiden Autoren die Halogene als geruchlos ansprechen und jeden Geruch darauf zurückführen, daß sich in der Luft oder an der Riechschleimhaut ein Halogenwasserstoff gebildet habe, so ist darauf zu erwidern, daß Halogene doch deutlich anders riechen wie ihre Wasserstoffverbindungen, und daß nur die letzteren kraft ihrer Säureionen eine saure Geschmackskomponente im Nasenrachenraum (dem bitteren Geschmack beim Riechen des Bittermandelöls analog) erregen, den wir beim Einatmen der Halogene vermissen.

Die Frage, wie es um den überaus schwachen Geruch der Metalle, ihrer Verbindungen und Zersetzungen steht, wurde wenig geprüft; ebenso fehlen noch Untersuchungen über den Geruch von riechenden Schmelzen solcher Körper, die in festem Zustand geruchlos sind (z. B. riecht geschmolzenes Kochsalz kalkig-chlorig). Hier hat man auch mit Zersetzungen zu rechnen.

5. Die geruchgebenden Atomgruppen.

Als solche bezeichnete Zwaardemaker¹⁾ folgende Konstellationen: 1. Ester-Alkylgruppe. 2. Alkyl-Sauerstoff-Alkylgruppe (Äther). 3. Benzolring mit Seitenketten. 4. Aldehyd- und Ketongruppe. 5. Nitrogruppe. 6. Konstellationen von

¹⁾ H. Zwaardemaker, Die Physiologie des Geruchs, S. 247—251, Leipzig 1895.

Schwefel, Arsen, Phosphor, Antimon und Wismut. 7. Das mit Alkyl oder Wasserstoff nicht unmittelbar verbundene Stickstoffradikal (Amine). 8. Halogengruppe. 9. Dreiwertige Kohlenstoff-Hydroxylgruppe. 10. Karboxylgruppe. 11. Stickstoffring. — Wenn zwar die Halogengruppe nicht überall geruchgebend wirkt, auch nicht alle Benzolringe mit einer Seitenkette riechen usf., so war damit doch ein vielversprechender Anfang gemacht. Zwaardemaker nannte diese Atomgruppen „odoriphor“, wörtlich „geruchgebend“. Um nicht die eine Worthälfte der lateinischen, die andere der griechischen Sprache zu entlehnen, bürgerte sich dafür die Bezeichnung „aromatophor“ oder „osmophor“ in der Chemie ein.

Diese Studien wurden dann von Rupe¹⁾ und v. Majewski²⁾ fortgeführt. Gerade die letzteren gaben der chemischen Forschung einen besonders starken Antrieb. Heute gelten vorwiegend die folgenden Atomgruppen als geruchgebend:

1. die Aldehydgruppe,
2. „ Alkoholgruppe,
3. „ Amidogruppe,
4. „ Äthergruppe,
5. „ Azimidogruppe,
6. „ Estergruppe,
7. „ Hydrazingruppe,
8. „ Imidogruppe,
9. „ Karboxylgruppe,
10. „ Karboxyläthergruppe,
11. „ Ketongruppe,
12. „ Laktongruppe,
13. „ Nitrogruppe,
14. „ Nitril- und Isonitrilgruppe,
15. „ Phenolgruppe,
16. „ Phenoläthergruppe,
17. „ Sulfocyangruppe,
18. „ Konstellationen von Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Wismut, Phosphor, Stickstoff und Halogenen, die zumeist in Gestänken vorkommen. Letztere nannte man deshalb auch „kakosmophore“ Gruppen.

Die Methylgruppe disponiert stärker zum Geruch als die Äthylanordnung; sehr wirksam sind ferner die Allyl-, Propyl-, Propenyl- und Amylgruppe.

Ersichtlich vermögen diese Gruppen allein den Geruch aber nicht zu erklären. Erstens bedingt ein und dasselbe Osmophor in der einen Verbindung einen ganz anderen Geruch wie in einer zweiten (z. B. die Estergruppe). Zweitens riechen gänzlich verschiedene Substanzen mit andersartigen Osmophoren überaus ähnlich (z. B. Nitrobenzol und Benzaldehyd), wie sich schon bei der Analogie des Geruches zeigte. Drittens ändert sich nicht nur die Geruchsstärke, sondern auch die Geruchsqualität, wenn ein Körper eine geruchgebende Gruppe zweimal besitzt, die ein anderer Stoff nur einmal trägt (z. B. Xylol und Toluol). Viertens kann ein Osmophor manchmal ein anderes ohne sehr wesentliche Geruchsänderung ersetzen, wie die verschiedenen Moschussubstitutionen (Aldehydmoschus, Ketonmoschus usf.) darstellen. Früher nahm man an, solche Substitutionen wären ohne Geruchswechsel durchzuführen. Das ist nicht der Fall: eine scharfe Nase merkt den Unterschied, und Hunde lassen sich auf eines der Substitutionsprodukte dressieren³⁾, welches

¹⁾ H. Rupe, Notizen. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, S. 3401f.

²⁾ K. v. Majewski, Beitrag zur Kenntnis der Diazo-imido-benzolderivate. Inaug.-Diss. Basel 1898.

³⁾ Hans Henning, Geruchsversuche am Hund. Zeitschr. f. Biologie **70**, S. 1—8, 1919.

nicht mit den übrigen verwechselt wird (Moschusarten, Bittermandelölgerüche). Fünftens gibt es eine ungeheure Anzahl von Gerüchen, aber nur wenige geruchgebende Atomgruppen.

Unweigerlich müssen die Osmophore vorhanden sein, weil ihre Abspaltung sofort eine Geruchlosigkeit mit sich führt; allein die Osmophore für sich oder im Verein mit den oben aufgezählten Elementen können den Geruch nicht erklären; es muß noch ein drittes Moment hinzutreten. Ehe wir dieses aufsuchen, wollen wir uns erst etwas über die Geruchsähnlichkeiten unterrichten.

6. Das Geruchsprisma¹⁾.

Läßt die schier unübersehbare Mannigfaltigkeit der Gerüche sich nun so ordnen, wie die Töne sich in der Tonleiter folgen, oder wie die Farben sich nach Farbenton, Helligkeit und Sättigung im Modell des Farbenoktaeders abbilden? Die Homologie und die Analogie der Gerüche legt es nahe, daß auch im Geruchsgebiete ein Kontinuum oder ein Modell erreichbar ist, in welchem ähnliche Gerüche als nächste Nachbarn, unähnliche als entfernte Glieder einzutragen sind. Wollen wir die Gerüche derart in eine Reihe stellen, daß benachbarte Reihenglieder sich ganz ähnlich sind, so braucht man nur die Gesetze zu berücksichtigen, welche die Psychophysik für solche „psychophysischen Qualitätenreihen“ ausbildete.

Stellen wir die Gerüche nach Ähnlichkeiten und ebenmerklichen Unterschieden zusammen, so stoßen wir leicht auf die Ähnlichkeitsrichtung. Durchläuft man beispielsweise die Tonhöhenreihe, so merkt man gleich, daß die Ähnlichkeitsrichtung vom tiefsten bis zum höchsten Ton geradlinig geht. Anders bei der Farbenreihe: vom Rot des Spektrums zum Gelb wandernd nimmt die Rotkomponente ständig ab, die Gelbkomponente hingegen zu; im Orange halten beide sich noch die Wage, schließlich verschwindet die Rotkomponente im reinen Gelb ganz. Wandern wir weiter, dann tritt zu der nun abnehmenden Gelbkomponente eine Grünkomponente hinzu, die schließlich alleine herrscht, um weiterhin ebenso einer Blaukomponente den Platz zu räumen. In dieser Weise bilden Rot, Gelb, Grün und Blau (die sich auch als Hauptprozesse in der Netzhaut und als Typen bei den Farbenblindheiten erweisen) vier Umkehrpunkte der Ähnlichkeitsrichtung, in denen allemal etwas Altes verschwindet und eine ganz neue Ähnlichkeit hinzukommt.

Ganz analog zeigt das Kontinuum der Gerüche keinen geradlinigen eindimensionalen Verlauf, sondern wir stoßen auf sechs solcher Umkehrpunkte der Ähnlichkeitsrichtung, somit auch auf sechs Hauptklassen der Gerüche, die ich Würzig, Blumig, Fruchtig, Harzig, Brenzlich und Faulig nannte. Innerhalb dieser Klassen gibt es mannigfache Abstufungen des Geruches, ebenso existieren Übergänge zwischen den einzelnen Klassen. Gehen wir vom Anfang der würzigen Gerüche weiter, so wird die würzige Komponente immer schwächer, die blumige immer stärker; beim Vanillin etwa halten beide sich die Wage, beim Heliotropin überwiegt das Blumige schon deutlich. Schließlich landen wir beim rein blumigen Duft. Überschreiten wir diesen, dann mischt sich immer stärker eine fruchtige Komponente ein, welche beim Geraniol etwa gleich stark wird und schließlich allein herrscht, usf.

Aus den psychophysischen Gesetzen läßt sich direkt entnehmen, welcher Art die psychophysischen Geruchsprozesse sind. Liegt der Qualitätenreihe des Geruches

¹⁾ Hans Henning, Der Geruch. Kapitel 9. Leipzig 1916. — Physiologie und Psychologie des Geruchs. Ergebnisse der Physiologie von Asher und Spiro 17, Abschn. 4, 1919. — Die Komponentengliederung des Geruchs und seine chemische Grundlage. Die Naturwissenschaften 5 (18), S. 296, 1917. — Das Geruchsprisma. Deutsche Parfümerie-Ztg. 3 (4), S. 40, 1917.

eine stetige geradläufige Änderung eines einfachen psychophysischen Prozesses (wie beispielsweise bei den Tonschwingungen) zugrunde, dann müssen die Geruchsmischungen anders ausfallen, wie wenn der Qualitätenreihe des Geruchs eine stetige geradläufige Änderung des Intensitätsverhältnisses zweier einfacher psychophysischer Teilvorgänge zugrunde liegt (wie dies beispielsweise für die Schwarz-Weißreihe gilt). Im letzteren Falle muß z. B. jedes beliebige mittlere Glied (etwa Mittelgrau) unserer Reihen dadurch zu erreichen sein, dann man zwei gleich weit entfernte Nachbarn (also Hellgrau und Dunkelgrau, oder Weiß und Schwarz) mischt. Dieser Forderung entspricht der Geruch nie: Eugenol und Jonon gemischt ergeben nicht einen einfachen dazwischen liegenden Geruch (z. B. Vanillin), sondern bei der Mischung schattiert sich einfach Eugenol und Jonon zu einer veilchenhaft-gewürznelkenartigen Einheit zusammen. In dieser Hinsicht neigt das Geruchskontinuum eher zu den Tongesetzen, wie es mit den Umkehrpunkten der Ähnlichkeiten eher der Farbenreihe parallel läuft. Die psychologischen Einzelheiten würden hier zu weit führen, sie sind in der genannten Monographie über den Geruch einzusehen. Hier sollte nur gezeigt werden, daß die Geruchsgesetze ungefähr in der Mitte zwischen der Psychophysik der Farben und der Psychophysik der Töne liegen, und es sollte der Weg angedeutet werden, auf welchem die experimentelle Psychologie zu einer naturwissenschaftlichen Ordnung der Geruchseindrücke gelangt ist.

Mit diesem psychophysischen Rüstzeug ließ sich dartun, daß alle Gerüche sich einordnen lassen in die Oberfläche eines regelmäßigen trigonalen Prismas (Geruchsprisma), wie es die Figur verdeutlicht.

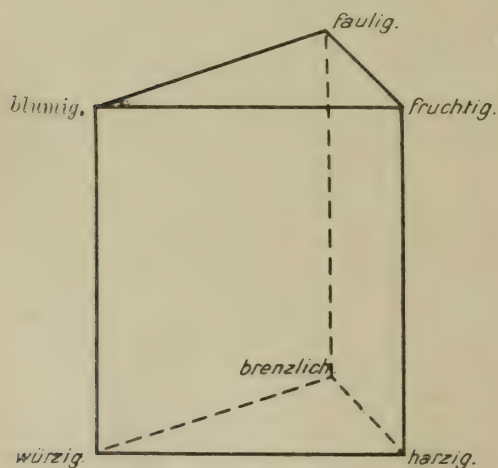


Abb. 9.

Alle Punkte der Oberfläche sind durch einfache Gerüche besetzt (über die Mischungen reden wir später). Die Eckpunkte stellen die Umkehrpunkte der Ähnlichkeiten im besprochenen Sinne dar; sie besitzen nur den Geruch ihrer eigenen Art. Alle anderen Punkte auf den Kanten und Oberflächen zeigen je nach dem Abstände zu den verschiedenen Ecken zugleich eine mehr oder minder große Ähnlichkeit auch noch zu diesen Gerüchen. Trotzdem handelt es sich um einfache Eindrücke im Sinne der Psychologie: wir vermögen keine

Komponenten herauszuisolieren, sondern höchstens können wir Seiten oder Ähnlichkeiten des einfachen Eindruckes beachten.

Aus dem Modell folgt ohne weiteres, daß es vier Quadrupelpunkte und zwei Tripelpunkte gibt. Von Harzig zu Blumig wandernd berührt man nämlich einen Punkt, der auch begangen wird, wenn man geradlinig von Würzig zu Fruchtig wandert; es ist dies geometrisch gesprochen der Schnittpunkt der beiden Diagonalen dieses Viereckes. Dem muß ein einfacher Geruch entsprechen, welcher uns in gleicher Weise an Würzig, Blumig, Fruchtig und Harzig erinnert; als solcher sind Thujonderivate zu nennen. Chemisch einfache Absinthgerüche erinnern uns in der Tat ebenso an Würzig (Fenchel und Anis), wie an Fruchtig, an Blumig und Harzig. — Ein zweiter Quadrupelpunkt ergibt sich beim Übergang von Faulig

zu Würzig, der sich mit dem Mittelpunkt der Diagonale Brenzlich-Blumig deckt; hier stehen entfernt sellerieartig riechende Laktone. Der Tripelpunkt zwischen Faulig, Blumig und Fruchtig, d. h. der Mittelpunkt dieses Dreieckes, wird dargestellt durch Faulen eines Geruches, der an sich blumig-fruchtig riecht. Der zweite Tripelpunkt (d. h. der Mittelpunkt der zweiten dreieckigen Fläche unseres Prismas) wird deutlich beim Verbrennen von Gewürzharzen.

Auf diese Weise lassen sich alle einfachen Gerüche nach ihrer Ähnlichkeit zu den übrigen in die Oberfläche des Prismas einordnen, wozu freilich eine besondere Übung in geruchspsychologischen Tatsachen unumgänglich ist.

Unter den würzigen Gerüchen begegnen wir den riechenden Prinzipien der Gewürzgerüche: Fenchel, Majoran, Kardamom, Muskat, Anis, Pfeffer, Ingwer, Zimt, Kassiaöl, Gewürznelken, Kümmel usf. Bei den blumigen Gerüchen stehen: Heliotropin, Jasminöl, Geraniumöl, Jonon, Ylang-Ylang, Geißblatt und andere Blüten. Als fruchtige sind die riechenden Prinzipien der Früchte zu nennen: Orangenöl, Pomeranzenöl, Zitronenöl, Zitral, Bergamottöl, Erdbeeröl, Birnenöl, Ananasöl, Apfel-, Essig- und Äthyläther, auch Aceton ist noch etwas fruchtig. Harzige Gerüche sind die Vertreter der Räucherharze, wo wir auch den Kampfer- und Terpentingerüchen begegnen. Die Gewürzhaare, oder Spezereien bilden den Übergang zu den reinen Gewürzgerüchen. Faulige Gerüche sind: Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Merkaptane usf. Als brenzliche Gerüche, die meist auch eine Stichempfindung als Begleiterscheinung aufweisen, seien Pyridin und Teergeruch erwähnt. Zwischen den sechs Hauptklassen lagert sich, wie bereits gesagt wurde, ein Heer von Übergangsgerüchen ein.

7. Die Geruchsbindungen.

Kehren wir nach diesem Exkurs ins Gebiet der Geruchspsychologie wieder zur Chemie zurück. Bis jetzt kennen wir erst zweierlei: erstens die zu Riechkörpern prädestinierenden Elemente des periodischen Systems, die man Radikale oder Osmogene nennen mag, und zweitens die geruchgebenden Atomgruppen oder Osmophore. Allein damit wurden wir der Mannigfaltigkeit der Gerüche nicht Herr, und es eröffnet sich keine Aussicht, damit die zahlreichen Riechstoffe ihrer Qualität nach zu ordnen.

Den weitergehenden Aufstellungen von Henning¹⁾ gemäß ist zum Aromatikum dreierlei erforderlich: 1. ein Kern oder Radikal, z. B. die genannten Elemente der Haycraftschen Liste oder der Benzolkern, 2. die erwähnten osmophoren Gruppen, welche an diesen Kern herantreten, und 3. ist die Art und Weise, wie die Osmophore an den Kern gebunden sind, von ausschlaggebender Bedeutung.

Nach allem, was über die Analogie des Geruches berichtet wurde, bleibt nur ein kurzer Hinweis nötig. Wenn die Bittermandelölgerüche sich so ähneln, obgleich sie ganz verschiedene Atomgruppen tragen, so kann daran nur der gemeinsame Bindungscharakter schuld sein. In der Tat sind die Osmophore auf dieselbe Art an den Kern gebunden, z. B.:



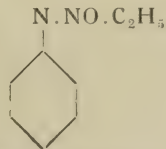
Nitrobenzol



Benzaldehyd



Benzonitril



Nitrosoäthylanilin

¹⁾ Hans Henning, Der Geruch. Kapitel 22. Leipzig 1916. — Der Chemismus des Geruchs. Deutsche Parfümerie-Ztg. 3 (12), S. 125, 1917. — Physiologie und Psychologie des Geruchs. Ergebnisse des Physiologie 17, S. 582ff., 1919.

Ähnliche Gerüche, die chemisch nicht verwandt sind und auch ganz andersartige Osmophore tragen, stimmen doch in einem Merkmal überein: die Osmophore sind auf genau gleiche Weise an den Kern gebunden. Dadurch tritt der chemisch-konstitutive Charakter erst ins rechte Licht: er wurzelt nicht in sämtlichen Einzelheiten der gesamten Formel, sondern nur in bestimmten Eigenheiten der Formel, wie wir dies übrigens von anderen konstitutiven Eigenschaften bereits kennen.

Man kann also annehmen: Kern und Bindungsart der Osmophore bestimmen die Zugehörigkeit zu einer Geruchsklasse, während die Art der osmophoren Atomgruppen ihrerseits die feineren Nuancen innerhalb ein und derselben Geruchsklasse besorgt. Die Bindungsart der Osmophore wollen wir deshalb „Geruchsbindung“ nennen. Damit stimmt nun wieder alles zusammen, was oben über die Homologie des Geruchs gesagt wurde: die einzelne homologe Reihe umfaßt ganz ähnliche Gerüche, die alle in eine Geruchsklasse gehören, und die sich nur durch feinere Nuancen unterscheiden. Dem entspricht, daß das Radikal der chemischen Verbindung innerhalb der homologen Reihe unverändert bleibt; es treten nur an diesen gleichbleibenden Kern andere Osmophore oder Seitenketten heran, die eben die Nuancenänderung innerhalb der identischen Geruchsklasse bedingen.

Die Zahl von mehrfachen Bindungen des Kohlenstoffatoms scheint auf das Aroma keinen besonderen Einfluß zu üben; wenigstens ließ sich bis jetzt noch nichts darüber feststellen. Verwickeltere Verkettungen und Aneinanderlagerungen von Ringen kommen nicht in Betracht, weil die Riechstoffe relativ einfach gebaut sein müssen; ein zu hohes Molekulargewicht unterbindet die Flüchtigkeit und setzt den Prozessen an der Riechschleimhaut ein Hindernis.

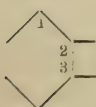
Riechstoffbildend ist vornehmlich die 1., 3. und 4. Stellung im Benzolring. In den folgenden Formeln geben wir lediglich schematisch durch einen dickeren Strich an, an welcher Stelle des Benzolringes die geruchgebenden Atomgruppen sitzen. Soweit sich bis heute absehen läßt — häufig ist man sich über die Strukturformeln selbst der bekannteren Aromatika (z. B. Eukalyptol) noch nicht einig —, möchten wir folgendes als brauchbare Arbeitshypothese herausheben:

1. Würzige Gerüche (Gegenstellung der osmophoren Atomgruppen) haben den folgenden Charakter:



Das Hauptgewicht liegt in der Bindung der Osmophore bei 1. Vertreter hierfür sind: Anisaldehyd, Anethol, Chavicol, Hydrochinonäther, Anisol. Wie man sieht, entstammen diese ganz ähnlich riechenden Stoffe verschiedenen chemischen Klassen (z. B. den Aldehyden, Äthern usw.). Verändert sich der Ansatzpunkt der geruchgebenden Atomgruppen am Benzolring um eine Kleinigkeit, so erhalten wir entweder Übergangsgerüche zu anderen Geruchsklassen, oder diese letzteren in reiner Ausgeprägtheit. Die Vertreter dieser Klasse sind die riechenden Prinzipien derjenigen Stoffe, welche wir oben bei unserer psychologischen Einteilung ihrem Geruche nach als Gewürzgerüche ansprechen mußten.

2. Blumige Gerüche (Seitenstellung der geruchgebenden Atomgruppen) weisen, soweit die wenigen bekannten Strukturformeln dartun, auf den Charakter:



Hier bildet die Bindung bei 3 die Hauptsache, während die Bindung bei 2, sofern sie allein vorkommt, nur weniger ausgiebige Blütengerüche verschafft. Als Beispiele nennen wir: Tuberon, Jasmon, Jonon, Ion, das veilchenhafte Zyκλο-Citraliden-trimethylcarbinol, den resedahaften Zyκλο-Citraliden-essigsäuremethylester usw. Es könnte sein, daß Bindungen bei 5 und 6 denjenigen von 2 und 3 analog einen Erfolg haben.

3. Fruchtige Gerüche besitzen gewissermaßen eine Gabelung, die unmittel-

bar am Radikal, an einer kürzeren oder längeren Kette oder bei 4 am Benzolring sitzt:



Die ersten vier Formeln stellen aliphatische Ketten, die fünfte einen aromatischen Ring dar. Beispiele dieser Klasse sind: Linalool, Myrcen, Citral, Methylheptanon.

4. Die harzigen Gerüche zeigen eine Innenstellung, d. h. die geruchgebende Bindung richtet sich in das Innere des Benzolringes. Als Vertreter seien erwähnt: die Pinene, Santen, Camphen, Fenchylalkohol, Fenchon usf.



In manchen chemischen Lehrbüchern findet sich eine abweichende Schreibweise. So wird Eukalyptol geschrieben:

Für uns macht das keinen Unterschied, denn durch eine einfache Klappung ohne chemische Konsequenzen lassen sich die graphischen Differenzen beseitigen, wie es sich ja um dieselbe Formel handelt. Der Einfachheit halber bedienen wir uns immer des zweiten Schemas.



Nach Gildemeister. Nach Cohn.



5. Brenzliche Gerüche kennzeichnen sich durch glatte heterozyklische Ringe, in denen mit Vorliebe ein Stickstoffatom im Ringe selber steht:

Vertreter dieser Klasse sind: Pyridin, Chinoline, Thiazole, Benzothiazole, Chinoxaline, Pyrrole, Pyrazoline, Methylpyridin, Fufuran, Thiophen, Nikotin usf.

6. Die fauligen Gerüche stellen vornehmlich Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Wismut, Phosphor und Stickstoff. Diese Elemente haben wir ja schon als „kakosmophore“ gekennzeichnet. Im Gegensatz zu den Ringbildern der vorigen Klassen erhalten wir hier eher das Schema einer Nebenordnung oder eines aufgesplitterten Ringes.



Schwefel $\begin{cases} \text{Radikale} \\ \text{Radikale} \end{cases}$

Schwefelgestänke (Merkaptan usf.).

Radikal — Arsen $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$

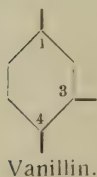
Kakodylgruppe.

Beispiele hierfür sind: Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Dimethylsulfid, Allylsulfide und -disulfide, Vinylsulfide, Allylpropyldisulfide, Allyl- und Butylsenföle, Schwefeläthyl, Merkaptane, Kakodyle, Methylamine, Stibine, Isonitrile, Asparagin, Leucin usf.

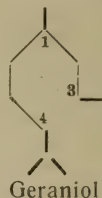
Die Bindungen der Übergangsgerüche. Neben den Vertretern der sechs Hauptklassen existieren Übergangsgerüche, d. h. chemisch einfache Riechkörper, die auf der Oberfläche des Geruchsprismas zwischen zwei, drei oder gar vier Klassen stehen, und deren einfacher sowie einheitlicher Geruchseindruck auch eine Ähnlichkeit zu diesen Hauptklassen mehr oder weniger verrät. Ebenso sind die Kantenmitten mit Übergangsgerüchen belegt.

Für sie gilt als Regel: sind beide Ähnlichkeiten gleich stark ausgeprägt, dann

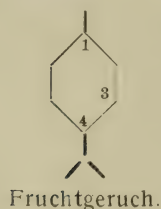
trägt der Übergangskörper auch die Bindungscharaktere beider Klassen zugleich. Nehmen wir einige Beispiele zur Kenntnis. Das Vanillin bildet ungefähr die Mitte zwischen Würzig und Blumig, wie es denn als Gewürz verwendet wird und auf der anderen Seite der blumigen Heliotropblüte im Geruche schon sehr stark ähnelt. Seine Formel verrät mit der Bindung bei 1 und 4 den würzigen Charakter, mit der Bindung bei 3 aber den blumigen Charakter. Spalten wir letzteren ab, dann erhalten wir einen reinen Gewürzgeruch.



Zwischen Blumig und Fruchtig steht dem Erlebnisse nach ungefähr in der Mitte eine Reihe von rosenartig-orangenhaften Gerüchen, wie man ja Rosenöl gern mit Orangenessenzen verfälschte, und wie man auf der anderen Seite Rosenwasser als Fruchtessenz in manches Gebäck hineinnimmt. Gerüche wie Geraniol, Citronellol, Isopulegol wären hier zu nennen; sie haben die Formel:



Wir sehen bei 1 und 4 den fruchtigen und bei 3 den blumigen Bindungscharakter. Gehen wir nun in der Ähnlichkeitsreihe immer weiter, so nimmt natürlich der blumige Einschlag ständig ab, während der fruchtige entsprechend stärker wird, und so landen wir schließlich bei dem reinen Fruchtgeruch von der uns bereits bekannten Formel:



Was ist geschehen? Die Bindung bei 3 in der vorletzten Formel des Geraniols ist einfach zum vollkommenen Ringe eingeklappt, so daß wir die bekannte Formel des reinen Fruchtgeruches vor uns haben, in welchem jeder blumige Geruchseinschlag und damit auch jedes chemische Merkmal des Blumigen fehlt, während die fruchtigen Charaktere allein herrschen.

In gleicher Weise tragen die Übergangskörper zwischen Fruchtig und Harzig beide Bindungsmerkmale zugleich:



Bei 1 und 4 zeigt sich die als fruchtige gekennzeichnete Bindungsweise der geruchgebenden Atomgruppen, während die harzigen Bindungsmerkmale im Inneren des Benzolringes liegen, wie wir das oben forderten.

Analog steht es um die Übergänge zu Faulig und zu Brenzlich. Ein faulig-würziger Riechstoff (z. B. Benzylsenfö, Phenyläthylsenfö usw.) zeigt einmal den Benzolring mit der Gewürzbindung, und an diese setzt sich der faulige Komplex (etwa N—S—C) einfach an.

Bisher berücksichtigten wir nur solche Übergangskörper zwischen zwei Geruchsklassen, welche lediglich zwei Ähnlichkeiten ganz ausgeprägt besitzen. Nun existieren aber noch Aromatika, welche nur einen leisen, fast unmerklichen Einschlag einer zweiten oder dritten Geruchsklasse aufweisen. Dem entspricht, daß auch das Bindungsmaterial dieser zweiten oder dritten Geruchsklasse nur eben angedeutet ist. Ein Riechkörper, der gleich stark würzig, blumig und harzig ist, muß sich nach dem oben Gesagten durch die schematische Formel kennzeichnen:



d. h. er trägt die Bindungscharaktere aller drei in Betracht kommenden Klassen in ausgesprochener Weise. Nehmen wir jetzt eine Substanz, welche stark würzig riecht, während andere Ähnlichkeiten kaum merklich ausfallen, etwa die harzige Seite des Geruchs, so dürfen wir im Innern des Benzolringes keine besonderen osmophoren Gruppen mehr verlangen; denn dies entspräche ja einem markanten harzigen Einschlag im Geruch. Bei solchen Substanzen stoßen wir vielmehr auf Formeln der folgenden Art:

Der Gewürzgeruch verrät sich unzweideutig durch seinen voll erhaltenen Bindungscharakter. Der leise harzige Einschlag ist nur durch eine Innenbindung ohne besondere osmophore Atomgruppen angedeutet. Solchen Konstellationen begegnet man recht häufig (so beim Sabinen, Sabinol usf.). Ursprünglich verbindet die Innenbindung zwei osmophore Gruppen; muß eine derselben oder gar die zweite auch noch fallen, weil der entsprechende Geruchseinschlag beim Fortschreiten in der psychischen Qualitätenreihe verschwand, so ist damit noch nicht ausnahmslos die Notlage geschaffen, daß der harzige Geruchseinschlag im gleichen Moment getilgt wird.



Wählen wir ein anderes Beispiel. Wir begegnen einer Formel von der Art: Es handelt sich also um einen deutlich würzigen Geruch mit einer leisen harzigen Komponente; daß die Innenbindung bei der Stelle 3 im Benzolring endet, ist ein Tribut, daß noch ein minimaler blütenhafter Einschlag zu entdecken ist. Dieser Körper stünde auf der Fläche des Geruchsprismas dem Würzigen sehr nahe und zweitens näher zur harzigen als zur blumigen Seite.



Scheinbar liegt in unseren Formeln die Forderung begründet, daß nur aromatische Ringe für unsere Klassen in Betracht kommen können. Das ist aber nicht der Fall. Einmal nahmen wir ja schon aliphatische Formeln des Fruchtigen und Fauligen zur Kenntnis. Wie hier, so ist man auch bei den übrigen Klassen nicht an aromatische Ringe gebunden. So sehen wir beim Camphenylol, das kein Benzolderivat ist, einen harzig-kampfrigen Geruchseinschlag dadurch angeben, daß die Bindungen teilweise ins Innere gehen:

Es gibt also auch bei Stoffen, die keine Benzolringe besitzen, durchaus Möglichkeiten, die oben aufgezählten Bindungsmerkmale zu tragen.



Wirft man von hier aus einen Blick auf die organische Chemie, so wird mit einem Schlage klar, warum manche Stoffe riechen, andere hingegen nicht. So müssen die Zuckerarten geruchlos sein, weil sie die hier geschilderten Geruchsmerkmale nicht besitzen. Die aufgezeigten Charaktere machen es begreiflich, warum Vertreter ganz verschiedener chemischer Familien gleichwohl ähnlich riechen können: trotz ihrer chemischen Verschiedenheit ist ihnen etwas Gemeinsames eigen, nämlich der Chemismus des Geruches.

Freilich fällt die Entscheidung darüber häufig nicht ganz leicht, und zwar aus folgendem Grunde: andere chemisch-konstitutive Eigenschaften bauen sich ebenfalls auf gewisse Atomgruppen auf. So ist die Farbe eine konstitutive Eigenschaft, ebenso die Lumineszenz, die Fluoreszenz, der Geschmack und auch das Stechen von Gerüchen, welches auf einer Reizung nicht der Geruchsnerven, sondern der Stich- oder Schmerznerve (Trigeminus) in der Nase beruht. Die chromatophoren, luminiphoren, auxochromen, auxofloren und bathofloren Atomgruppen (wie man jene Atomanordnungen nennt, welche die Farbe, die Lumineszenz und die Fluoreszenz hervorrufen), ferner die geschmackgebenden und sticherregenden Atomkonstellationen sind nun leider zum Teile mit den osmophoren Atomgruppen identisch. Zur Entscheidung des geruchlichen Chemismus wird also jedesmal eine Prüfung nötig, ob alle drei Geruchsmerkmale (1. Radikal, 2. Osmophor, 3. Geruchsbindung) auch wirklich vorhanden sind, und ob eine weitere Atomgruppe nicht vielleicht der Farbe, dem Stechen, der Giftigkeit, der Lumineszenz usw. dient.

Zum Schlusse wollen wir ebenso einen Blick auf die anorganischen Stoffe werfen: überrascht gewahren wir da, daß es keine würzigen, blumigen und harzigen Gerüche aus ihrer Mitte gibt. Die anorganischen Gerüche beziehen sich vielmehr

auf einen geschlossenen Bezirk des Geruchsprismas, welcher die fauligen, brenzlichen und fruchtigen Geruchsklassen betrifft. Und nur dieses liegt auch in der chemischen Geruchsstruktur der bisher bekannten anorganischen Körper. Indessen wird es vielleicht gelingen, die übrigen Charaktere durch Einführung organischer Radikale (ähnlich wie beim Triäthylsilikol und beim Siliziumtriäthylchlorid) einzuführen.

8. Besondere Erfahrungen über den Chemismus des Geruchs.

Es bleibt nun übrig, einige allgemeine Erfahrungen zu melden, welche die Riechstoffchemie machte, und welche mit dem oben Gesagten zusammenhängen¹⁾. Auch in der kosmetischen Praxis wird man häufig fragen, wie man geruchlose oder schwachriechende Substanzen zu stark duftenden machen kann und umgekehrt.

1. Verstärkung des Geruches. Bekanntlich empfiehlt es sich immer, Methylderivate den Äthylkörpern vorzuziehen, namentlich in der Klasse der Ester und Äther. Sonst wird man danach trachten, kohlenstoffreiche Gruppen einzuführen, vor allem die Allyl-, Propyl-, Propenyl- und namentlich die Amylgruppe, welche letztere allen Stoffen einen ähnlichen Geruch verleiht, wie sich dies bei Amylalkohol, Amylacetat, Amylmethylketon, Amylanilin und Diamylanilin offenbart. Ebenso verwandeln die höheren Alkylgruppen geruchlose oder schwach riechende Substanzen in starke Riechstoffe, was beispielsweise in der Überführung des Nitrobenzols in Trinitrobenzol mit nachfolgender Einführung der ψ -Butyl- und Methylgruppe zutage tritt. Oder nehmen wir das geruchlose Phtalid, so können wir zu starken Aromatika übergehen wie Methyl-tert-butylphtalid, Isopropylphtalid, Propylidenphtalid. Ein weiteres Beispiel ist die Umwandlung von Benzylalkohol in Methylpropylbenzylalkohol und Isobutylbenzylalkohol, oder die Überführung von Phenylacetylen in Äthylphenylacetylen und in Isopropylphenylacetylen.

Der Eintritt von Halogenen in den Benzolkern ändert wenig, wie wir am Vergleich zwischen Nitrobenzol und Fluornitrobenzol sehen. Ebenso geringe Unterschiede bestehen zwischen den halogenfreien Körpern und den folgenden entsprechenden halogenhaltigen Stoffen: chlorierte Benzaldehyde, Brom- β -naphtholmethyläther, Halogen-dinitrobutylxylol, m-Chlorhydrinden, p-Brombenzoesäuremethylester, 2-Chlor- α -naphthylamin. Hingegen ändert sich der Geruch sofort sehr stark, wenn Halogene in Seitenketten eintreten wie bei α - und β -Bromstyrol.

Ebenso verbessert die Einführung von Stickstoffgruppen häufig den Geruch, wie wir an Nitrobenzol, den Nitrotoluolen, an Nitrothiophen, Moschus, den Azimido-körpern usw. sehen. Nach dem im vorigen Abschnitt Gesagten wollen wir uns hierüber, wie über die kakosmophoren Gruppen nicht weiter verbreiten.

Dann wissen wir, daß die Einführung der Methoxy- und Methylendioxygruppe oft recht förderlich ist; die letztere wurde noch nie in offenen Ketten beobachtet.

Selbstverständlich spielt die Stellungsisomerie wesentlich mit. Der starke Geruch des Vanillins ist im Isovanillin ganz verloren. Oft müssen die Gruppen symmetrisch verteilt sein, um das Optimum des Geruches zu erzielen, so die Nitrogruppen im Moschus.

Die m-Stellung prädestiniert zur Geruchlosigkeit, während die o- und p-Stellung den Geruch begründet. So riechen wohl die β -Naphtholverbindungen, aber die α -Naphtholkörper nicht. Oder p-Methoxyacetophenon duftet, indessen bleiben m-Methoxyacetophenon und m-Azimidoacetophenon geruchlos. Genau so riechen

¹⁾ Vgl. auch Cohn, a. a. O. S. 181—188.

o-Amidoacetophenon und o-Amidobenzaldehyd wieder recht stark, die m-Verbindungen aber gar nicht. Analog steht es um o-Nitrophenol, o-Oxybenzaldehyd, o-Oxy- und Amidobenzoesäuremethylester.

Daß der Benzolring mit drei Seitengruppen in der Stellung 1, 3 und 4 die ideale Konfiguration ist, nahmen wir schon zur Kenntnis. Diese treffen wir bei Kampfer, Borneol, Moschus, Vanillin, Heliotropin, Thujon, Menthol, Menthen, Pulegon, Eugenol, Safrol, Thymol u. a.

2. Schwächung des Geruchs. Zunächst ist da der Ersatz der Methylgruppe durch die Äthylgruppe zu nennen. Ebenso verleiht nicht die Äthylgruppe, sondern die Propylgruppe dem Trinitrotoluol seinen starken Moschusgeruch. Im Gegensatz zur Methoxylgruppe schwächt auch die Methylenäthergruppe den Geruch etwas. Vernichtend wirkt häufig die Karboxylgruppe, z. B. riecht Karbolsäure, während die Salizylsäure geruchlos bleibt; auch die Hydroxylgruppe unterbindet in Phenolen oder Alkoholen den Geruch. Sehr schädlich für das Aroma ist endlich die dreifache Bindung im Benzolring.

3. Lediglich ändernd bei ungefähr gleichbleibender Intensität ist die Hydrierung von Äthylverbindungen, wie die Überführung von Cumarin in Melilotin oder von Zimtaldehyd in Hydrozimtaldehyd offenbart. Außerdem ändern natürlich Anlagerungen, z. B. bei der Umwandlung von Carvol in Carvocrol.

9. Einfache Gerüche und Geruchsmischungen.

Bislang haben wir nur von chemisch einfachen Stoffen gesprochen, welche einen einfachen, einheitlichen und unteilbaren Geruchseindruck vermitteln; jetzt wollen wir uns den Mischungen zuwenden¹⁾.

Früher glaubte man, ein bestimmter einfacher Geruch ließe sich durch Mischen anderer Gerüche ebenfalls herstellen. Das ist nicht der Fall. Die psychophysische Qualitätsreihe des Geruches lehrt ebenso wie die Erfahrung der Riechstoffindustrie, daß zwei beliebige Gerüche des Geruchsprismas gemengt niemals den in der Mitte zwischen beiden stehenden Geruch ergeben, sondern immer schattieren die verwendeten Riechstoffe sich zu einem einheitlichen Geruch ineinander; Zimt und Kampfer gemischt ergeben also einen einheitlichen zimmtig-kampfrigen Geruch. Damit ist schon gesagt, daß ein bestimmtes Aroma sich nicht durch eine Mischung anderer Gerüche nachahmen läßt; höchstens kann die Nachahmung ähnlich riechen wie der nachzuahmende Körper, sofern die Mischung eben ähnlich riechende Komponenten enthält. In der Tat ist eine feine Nase überall imstande, Fälschungen durch den Geruch aufzudecken.

Weiter vertrat Zwaardemaker die Ansicht, daß nur Stoffe ein und derselben Geruchsklasse sich mischen, während Vertreter mehrerer Geruchsklassen ineinander gemengt eine völlige Geruchlosigkeit ergeben sollen, wobei man weder die eine, noch die andere Komponente riechen soll. Letzteres nannte er „Kompensation“. Daß dies aber nicht stimmen kann, liegt auf der Hand: eine Apotheke, ein Warenhaus oder ein chemisches Laboratorium dürfte dann überhaupt nicht riechen, da hier ja Gerüche aller Klassen vorhanden sind, während wir im Gegenteil sehr wohl einen kräftigen Geruch wahrnehmen. Ebenso begegnete Zwaardemaker selber solchen riechenden Produkten, welche Vertreter mehrerer Geruchsarten in sich bergen. Damit fiel diese Annahme endgültig dahin.

Wie steht es nun mit der Kompensation? Können zwei Gerüche sich gegenseitig so aufheben, daß man weder den einen, noch den anderen riecht? Es wäre ja für die Chemie der Desinfektion und bei verwandten kosmetischen Problemen

¹⁾ Hans Henning, Der Geruch. Kapitel 10—14.

recht bequem, wenn man zu dem lästigen Geruch nur einen zweiten hinzuzufügen brauchte, um das Präparat völlig geruchlos zu gestalten. Leider stimmt auch diese Annahme nicht: um die Substanz geruchlos zu machen, müssen wir sie entweder mit Hilfe chemischer Umwandlungsprozesse in eine geruchlose Verbindung überführen, oder wenn wir den lästigen Geruch chemisch intakt lassen, können wir seinen Geruch höchstens durch Zugabe eines stärkeren Geruches, den wir dann aber sehr wohl riechen, überdecken und übertönen. Das ist in Versuchen von Henning¹⁾ und Thunberg²⁾ eindeutig gezeigt und auch von anderen Forschern bestätigt worden.

Nur in der Nähe der Reizschwelle, also bei gerade ebenmerklichen und überaus schwachen Gerüchen ereignet es sich mitunter, daß jeder Geruch zeitweise ausbleibt. Allein das ist keine ausschließliche Angelegenheit des Geruchssinnes, sondern eine Eigentümlichkeit der sogenannten „Aufmerksamkeitsschwankungen“. Legen wir in einem stillen Zimmer unsere Taschenuhr auf einen fernen Tisch, so hören wir bald ihr Ticken, bald trotz gespanntester Aufmerksamkeit nicht; oder sehen wir auf die Uhr eines sehr fernen Kirchturmes, so gewahren wir manchmal die Zeiger deutlich, kurz darauf aber nicht. Dieses Verschwinden ist lediglich ein Effekt der Aufmerksamkeit, ihres Schwankens und Ermüdens, welcher sich in allen Sinnesgebieten in gleicher Weise zeigt. Die Erscheinung ist praktisch bedeutungslos, weil sie sich nur bei überaus schwachen Gerüchen äußert und die Wirkung minimal ausfällt.

Mischgerüche lassen sich im Experiment auf dreierlei Arten herstellen. Entweder man exponiert die im Glase schon vollzogene Mischung der Substanzen nur an einem Nasenloch (monorhiner Mischgeruch), oder beiden Nasenlöchern zugleich (bisorhiner Mischgeruch), oder endlich man bietet dem einen Nasenloch den einen Geruch, dem zweiten Nasenloch den anderen Geruch dar (dichorhiner Mischgeruch). Die monorhine Exposition ist den anderen immer an Stärke und Ausgeprägtheit des Geruches unterlegen.

Alle beliebigen Riechkörper können eine einheitliche Verschmelzung bilden; der eine Geruch ist dann einfach in den anderen einheitlich einschattiert, woraus der bekannte einheitliche Eindruck (z. B. beim Kölnischen Wasser oder anderen Parfümkompositionen) resultiert. Bei ähnlichen Bestandteilen pflegt die Mischung sich leichter und inniger einzustellen als bei unähnlichen. Solchen einheitlichen Mischungen begegnen wir ebenso bei den von der Natur hervorgebrachten Kompositionen, z. B. dem Wacholderbeeröl (das Pinen, Cadinen und Wacholderbeerkampfer enthält), wie bei künstlichen Mischungen, z. B. von Pinen und Thymol. Die Qualität der Mischung ist also nicht durchaus neu gegenüber den Geruchsqualitäten der darin befindlichen Komponenten; vielmehr birgt die einheitliche Mischung mehr oder weniger sämtliche Seiten und Geruchsähnlichkeiten aller Komponenten, welche wir zusammenbrachten. Niemals entsteht dabei etwas den gewählten Bestandteilen Unähnliches; Knoblauchöl und Jonon zusammen riechen nicht wie eine Frucht oder wie Teer. Analog steht es bei ähnlichen Komponenten: Jasmon und Tuberon erinnern uns nicht an Aasgeruch. Sondern im ersten Beispiel bleibt die einheitliche Mischqualität faulig-veilchenhaft, im zweiten aber blumig, wie es den verwendeten Komponenten ja auch zukommt.

Ob eine Mischung einheitlich ist oder nicht, darüber kann nur das jeweilige

¹⁾ Hans Henning, a. a. O. und Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorgane. Abt. 1, 77, S. 272f., 1917.

²⁾ T. Thunberg, Till frågan om s. k. luktphysiologisk kompensation. Festskrift utgiven av Lunds Universitet vid dess tvåhundrafemtiårsjubileum 1918. Lunds Universitets årsskrift N. F. Avd. 2, Bd. 14, Nr. 5, S. 1—15.

Erlebnis selber entscheiden und Auskunft geben. Wir sind nämlich imstande, die einzelnen Komponenten aus der Mischung herauszuanalysieren oder herauszuriechen. Dabei tritt jene Komponente, welche wir sondern wollen und auf welche wir somit unsere Aufmerksamkeit lenken, im Bewußtsein etwas hervor, während der Rest einen weniger beachteten Erlebnishintergrund bildet. Ganz analog verhält es sich, wenn wir einen Teilton aus einem Klanggemisch heraushören. Gut bekannte Komponenten treten leichter und markanter hervor als fremde, welche manchmal jeder Analyse spotten. Diese Sonderung fällt um so schwerer, je ähnlicher die einzelnen Komponenten einander sind, und je größer ihre Zahl ist. Stärkere Bestandteile werden auch wohl etwas leichter zu isolieren sein als ganz schwach riechende.

Neben den sich gleichbleibenden einheitlichen Mischgerüchen gibt es andere, welche weniger stabil bleiben. Oft löst sich die anfängliche Verschmelzung ohne unser Zutun von selber; dies findet gern bei ganz unähnlichen Komponenten statt, z. B. Heliotropin und Schwefelwasserstoff oder Moschus und Äthyläther. In anderen Fällen verliert sich nur die einheitliche Einschattierung ihrem Grade nach etwas, wie ja die Verschmelzung (analog wie bei Tönen) mehr oder weniger innig ausfallen kann. Dabei mag es vorkommen, daß sich ein Wettstreit zwischen den Gerüchen der verschiedenen Bestandteile erhebt: bald meldet sich der eine Geruch, bald der andere, welcher wieder einem dritten weichen muß.

Von besonderer Bedeutung für die Kosmetik ist die Unterdrückung des einen Geruches durch den anderen. Ohne weiteres pflegt sich dieser Zustand einzustellen, wenn wir die Stärke des ersten Riechstoffes zunehmend steigern, während wir die zweite entsprechend verringern. Indessen kann die Erscheinung, daß die eine Komponente durch eine zweite unterdrückt und übertönt wird, auch bei ungefähr gleich starken Bestandteilen auftreten. Diejenige Komponente wird dann den Platz behaupten, welche entweder den stärksten Gefühlston (Lust oder Unlust) erregt, oder welche sich am heftigsten unserer Aufmerksamkeit aufdrängt (die sogenannte „Eindringlichkeit“ oder „Penetranz“). Beispielsweise drängt sich Patschuli stärker auf als Schweißgeruch, der somit überdeckt werden kann. Manchmal ermüden wir auch für einen Geruch schneller als für einen anderen.

Um einen mißliebigen Geruch zu entfernen, gibt es demnach drei Wege: erstens man führt die betreffende Substanz auf chemischem Wege in eine geruchlose über, wie das bei Senkgruben dadurch geschieht, daß man die riechenden Ammoniakverbindungen in eine geruchlose feste Verbindung überführt. Zweitens wird man danach trachten, den mißliebigen Riechkörper einfach zu beseitigen, was durch Verbrennen, Einleiten in Flüssigkeiten oder Kondensieren der riechenden Gase zu erreichen ist¹⁾. Drittens — sofern der schlecht riechende Stoff wegen anderweitiger Eigenschaften unerläßlich ist — kann man ihn durch andere Gerüche überdecken. Im eigentlichen Sinne „Geruchlosmachen“ läßt sich ein bestimmter Riechstoff also nicht. Denn entweder verändert man den Riechstoff in eine andere chemische Verbindung, oder aber man übertönt den vorhandenen Geruch nur. Substanzen, die sich verflüchtigen, lassen sich häufig nicht restlos durch andere Gerüche überdecken.

Ob ein bestimmter Mischgeruch stabil bleibt, oder ob er mit der Zeit ein anderes Zusammensein der riechenden Bestandteile nach Art und Stärke zeigt, das hängt natürlich auch von physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten ab. Wenn die

¹⁾ Näheres bei L. E. Andés, Feuersicher-, Geruchlos- und Wasserdichtmachen usw. (Chemisch-technische Bibliothek 222), S. 97—128. Man vergleiche auch die Handbücher der Desinfektionschemie.

eine Komponente rascher verdampft als die übrigen, so wird das Präparat häufig allmählich einen schalen Geruch annehmen. Technisch werden bei Mischungen riechende Lösungsmittel oder andere Aromatika zugesetzt, die eine „Auffrischung“ oder „Gleichmäßigkeit“ des Geruches verbürgen; man nennt sie „Fixants“ (Moschus, Ambra, Vanillin, Benzoe, Storax, Duodecylaldehyd, Anthranilsäuremethylester, aber auch Gestänke wie Skatol und Indol). Zwaardemaker vermutet, daß eine Verdampfungskurve mit einem Minimumpunkt in Frage kommt, für welchen die Verdampfung ohne Änderung der Zusammensetzung stattfindet.

10. Die Intensität des Geruches.

Daß die Geruchsstärke in homologen Reihen zunimmt, erwähnten wir schon. Bei Flüssigkeiten hängt die Geruchsintensität auch vom Siedepunkt ab, so daß niedriger siedende Substanzen in homologen Reihen stärker riechen. Ebenso sehen wir, daß unter den Riechstoffen mit ähnlicher Konstitution diejenigen einen kräftigeren Geruch aufweisen, welche den niedrigeren Siedepunkt besitzen (so riecht Jodäthyl stärker als Jodoform); aus der Verdampfung ist das ohne weiteres verständlich. Weiter bemerkte Tiemann¹⁾, optisch aktive Verbindungen röchen stärker als racemische. Im übrigen vermitteln bestimmte chemische Körper — so die Chinone oder die Terpenketone — einen stärkeren Geruch als andere chemische Verbindungen, ohne daß wir heute den letzten Grund hierfür anzugeben imstande wären.

Welche kleinsten Mengen der Riechstoffe genügen, um eben den allerschwächsten Eindruck auszulösen, gibt Tabelle 3 an, welche die bisherigen Messungen der Geruchsschwelle zusammenstellt.

Tabelle 3.
Die Reizschwelle.

| Riechstoff: | Im Liter Luft sind Milliontel Gramm: | Beobachter: |
|--|---|---------------------|
| 1. Aceton | 4 | Zwaardemaker. |
| 2. „ | 0,01 | Hermanides. |
| 3. Acetaldehyd | 0,7 | Zwaardemaker. |
| 4. Ameisensäure | 640 | „ |
| 5. „ | 25 | Passy. |
| 6. Ammoniak | (0,03 ccm) ²⁾ | Valentin. |
| 7. Amylalkohol | 1 | Passy. |
| 8. Anthranilsäuremethylester | 0,006 | Zwaardemaker. |
| 9. „ | 0,000006 | Hermanides. |
| 10. Äthylalkohol | 5750 | Parker und Stabler. |
| 11. „ | 250 | Passy. |
| 12. „ | 183 | Henning. |
| 13. Äthyläther | 1 | Passy. |
| 14. „ | 0,75 | Henning. |
| 15. Äthylbisulfid | 0,3 | Zwaardemaker. |
| 16. Benzol | 5,3 | Backman. |
| 17. Brom | 3 | Valentin. |
| 18. „ | 0,2 | Henning. |
| 19. Bromoform | 0,02 | Passy. |
| 20. Buttersäure | 0,001 | „ |
| 21. Butylalkohol | 1 | „ |
| 22. Caprinsäure | 0,05 | „ |
| 23. Capronsäure | 0,04 | „ |
| 24. Caprylsäure | 0,05 | „ |
| 25. Chloroform | 0,3 | „ |

¹⁾ Tiemann, Ber. 28, S. 2117.

²⁾ Nach der Volummethode enthielt ein Liter Luft 0,03 ccm Ammoniak.

Fortsetzung von Tabelle 3.

| Riechstoff: | Im Liter Luft sind Milliontel Gramm: | Beobachter: |
|-----------------------------------|---|--------------------------|
| 26. Chlorphenol | 0,004348 | Fischer und Penzoldt. |
| 27. Citral | 0,5—0,1 | Passy. |
| 28. „ | 0,0006 | Tempelaar. |
| 29. Cumarin | 0,05—0,01 | Passy. |
| 30. Essigsäure | 5 | „ |
| 31. „ | 400 | Dibbits. |
| 32. Guajakol | 3,7 | Zwaardemaker. |
| 33. „ | 0,000004 | Hermanides. |
| 34. Heliotropin | 0,1—0,05 | Passy. |
| 35. „ | 0,01 | Henning. |
| 36. Isoamylacetat | 90 | Zwaardemaker. |
| 37. Isoamylalkohol | 0,1 | Passy. |
| 38. Isobutylalkohol | 1 | „ |
| 39. „ | 500 | Zwaardemaker. |
| 40. Jodoform | 0,027 | Berthelot. |
| 41. „ | 0,006 | Passy. |
| 42. <i>a</i> -Jonon | 0,0001 | Zwaardemaker. |
| 43. „ | 0,00005 | Henning. |
| 44. Kampfer | 5 | Passy. |
| 45. „ | 0,016 | Zwaardemaker. |
| 46. „ | 0,00002 | Hermanides |
| 47. „ | (1 : 100000) ¹⁾ | Toulouse und Vaschide. |
| 48. Laurinsäure | 0,1 | Passy. |
| 49. Merkaptan | 0,00004348 | Fischer und Penzoldt. |
| 50. Methylacetat | 2 | Zwaardemaker. |
| 51. Methylalkohol | 600 | „ |
| 52. „ | 1000 | Passy. |
| 53. Moschus, künstlich | 0,000005 | „ |
| 54. „ „ | 0,0001 | Berthelot. |
| 55. „ „ | 0,001 | Zwaardemaker. |
| 56. „ natürlich | 0,001 | Passy. |
| 57. „ „ | 0,5 | Valentin. |
| 58. Nelkenöl | 0,9 | Passy. |
| 59. „ | (1 : 5000) ²⁾ | Lombroso und Ottolenghi. |
| 60. Nitrobenzol | 41 | Zwaardemaker. |
| 61. „ | 6,4 | Henning. |
| 62. Nonylsäure | 0,02 | Passy. |
| 63. Önanthylalkohol | 1 | „ |
| 64. Önanthylsäure | 0,3 | „ |
| 65. Orangenöl | 0,5 | „ |
| 66. „ | 0,08 | Henning. |
| 67. Pfefferminzöl | 0,6 | Valentin. |
| 68. „ | 0,005 | Passy. |
| 69. „ | 0,0007 | Henning. |
| 70. Phenol | 4 | Zwaardemaker. |
| 71. „ | 1,2 | Henning. |
| 72. Phosphorwasserstoff | (0,00009 ccm) ³⁾ | Valentin. |
| 73. Propionsäure | 0,05 | Passy. |
| 74. Propylalkohol | 5 | „ |
| 75. Pseudocumol | 0,2 | Bäckman. |
| 76. Pyridin | 0,04 | Zwaardemaker. |
| 77. Rosenöl | 0,5 | Valentin. |
| 78. „ | 0,0002 | Henning. |
| 79. Rosmarinöl | 0,05 | Passy. |
| 80. „ | 0,003 | Henning. |
| 81. Schwefelwasserstoff | 2 | Valentin. |
| 82. „ „ | 0,0001 | Henning. |
| 83. Skatol „ | 0,0004 | Zwaardemaker. |
| 84. „ | 0,0000004 | Hermanides. |
| 85. Terpeneol | 180 | Zwaardemaker. |

¹⁾ Eine wäßrige Kampferlösung 1 : 100 000.²⁾ Wäßrige Lösung 1 : 5000.³⁾ Nach der Volummethode enthält ein Liter Luft die angegebene Menge Riechstoff.

Fortsetzung von Tabelle 3.

| Riechstoff: | Im Liter Luft sind Milliontel Gramm: | Beobachter: |
|--------------------------------------|---|---------------|
| 86. | 0,0002 | Hermanides. |
| 87. Toluol | 2,0 | Backman. |
| 88. Trinitroisobutyltoluol | 0,000001 | Hermanides. |
| 89. Valeriansäure | 2,1 | Zwaardemaker. |
| 90. „ | 0,01 | Passy. |
| 91. „ | 0,008 | Henning. |
| 92. Vanillin | 0,0005 | Passy. |
| 93. „ | 0,0000002 | Hermanides. |
| 94. Wintergrünnessenz | 0,5 | Passy. |
| 95. „ | 0,009 | Henning. |
| 96. Wurmkräutöl | 0,7 | Valentin. |
| 97. Xylol | 0,7 | Backman. |

Wir sehen da, daß der eine Stoff schon mit recht geringen Werten die Reizschwelle erreicht, andere Substanzen hingegen erst mit beträchtlich höheren. Somit spielt der Vorgang an der Riechschleimhaut wesentlich bei der Frage nach der Intensität sowie nach der Ausgiebigkeit von Riechstoffen mit. Irgendwie müssen die Aromatika natürlich in der Riechschleimhaut gelöst werden, um überhaupt ihre spezifische Erregungswirkung ausüben zu können¹⁾. Die physiologischen Unterschiede dieser Prozesse bedingen ihrerseits die Unterschiede der Reizschwelle und der Intensität.

11. Der Geruchswechsel.

Manche Aromatika, darunter einige der vorher genannten Fixants, riechen in verdünntem Zustande anders wie in starker Konzentration. Verdünntes Anethol riecht nach Anis, konzentriertes nach Spiritus; verdünntes Vanillin riecht nach Vanille, konzentriertes nach altem Papier (ich selbst erlebe auch hier den typischen Vanillegeruch); verdünntes Jonon gibt den bekannten Veilchenduft, konzentriertes soll krautartig riechen; Anthranilsäuremethylester duftet verdünnt und konzentriert nicht in gleicher Weise orangenhafte. Ähnliches gilt für viele Ester, Cumarin, Heliotropin, Iron u. a.

Bei Mischgerüchen ist der Geruchswechsel natürlich ohne weiteres begreiflich. Riechen wir an einer Flasche, die eine Mischung mehrerer Gerüche in alkoholischer Lösung enthält, so strömt zunächst der Alkohol am stärksten aus; auch brauchen die einzelnen Riechstoffe nicht proportional zu verdunsten. Wir hätten also in aufeinanderfolgenden Zeitmomenten auch objektiv verschiedene Mischungen. Zudem kommt für den Prozeß an der Riechschleimhaut eine gewisse Feinverteilung der Duftpartikel in Frage, welche beim Öffnen der Flasche natürlich nicht sofort vorhanden ist. Bei natürlichen Mischungen, z. B. bei pflanzlichen Ölen, spielen außerdem noch gewisse botanische Eigentümlichkeiten²⁾ mit.

Diese Faktoren können wir bei einfachen Gerüchen, welche ihre Qualität mit der Verdünnung ändern, nicht gut heranziehen, allein es lassen sich andere erklärende Momente aufzeigen. Zunächst können bestimmte physikalisch-chemische Vorgänge uns individuelle Unterschiede vortäuschen³⁾. Zweitens kommt es sehr

¹⁾ Näheres bei Henning, a. a. O. Kapitel 25. — Eine der dort geschilderten Möglichkeiten nahm neuerdings Backman auf. Vgl. E. L. Backman, Hygiea 1917, S. 886, und Upsala läkaref. förhandl. 22, S. 319, 1917.

²⁾ Hans Henning, a. a. O. Kapitel 18.

³⁾ A. a. O.

darauf an, wie der betreffende Geruchsreiz aufgefaßt wird, denn der Großhirnprozeß der Auffassung oder Erkennung vermag den Geruchseindruck tatsächlich zu beeinflussen¹⁾, so daß uns bei Verdünnung des Aromas die eine Ähnlichkeit mehr auffällt, in konzentriertem Zustande eher eine andere. Drittens handelt es sich häufig gar nicht um einen Wechsel des eigentlichen Geruches, sondern lediglich um eine Änderung des begleitenden Gefühlstones²⁾; Reizschwelle und Anstieg der Empfindung braucht aber in keinem Sinnesgebiet mit der Schwelle und dem Anstieg des angenehmen oder unangenehmen Gefühls Hand in Hand zu gehen. Es gehört zu den alltäglichen Erscheinungen, daß ein verdünnter Geruch uns angenehm, ein starker unangenehm vorkommt. Solche Gefühlsänderungen darf man aber nicht als Geruchswechsel ansprechen, wie das immer noch geschieht.

Grundsätzlich ist der Intensitätsbegriff, so einfach er auf den ersten Blick erscheint, in sämtlichen Sinnesgebieten noch mit ungelösten Problemen verquickt. Verstärken wir ein graues Licht, so wird dieses nicht nur intensiver, sondern es verändert zugleich seine Qualität zum Weiß; ebenso wird ein objektiv spektrales Grün bei Verstärkung schließlich zum reinen Weiß. Verstärken wir einen Ton, so wird dadurch nicht nur dieser Ton lauter und stärker, sondern er verändert sich auch qualitativ, schon weil nun weitere Partialtöne ansprechen und deren Verhältnis alteriert wird. Hier passen sich unsere Geruchserscheinungen also gut ein, und man wird sich von vornherein nicht wundern dürfen, daß einige wenige Aromatika mit ihrer Konzentration auch ihren Geruch zu ändern scheinen, sondern umgekehrt müssen wir uns wundern, daß diese Erscheinung des Geruchswechsels bei Veränderung der Intensität sich nicht bei jedem Riechstoff bemerkbar macht.

Sollten die physiologischen Geruchsprozesse in der Riechschleimhaut und im Nerven sich nur durch quantitative Momente unterscheiden (wie wir dies auch bei den Gehörserregungen auf Grund der zunehmenden Schwingungszahl annehmen dürfen), so wäre endlich folgendes möglich: starke konzentrierte Gerüche überreizen den Geruchsapparat, und infolgedessen könnte die Erregungsleitung in die Größenordnung einer zweiten Erregungsleitung hineinfallen, welche normalerweise einem ganz anderen Körper zukommt. Dadurch würde verständlich, wieso der konzentrierte Duft ganz anders riecht, als der verdünnte. Diese Annahme gewinnt durch andere Erscheinungen einen starken Rückhalt: jede Erregungsleitung im Nerven erleidet bei Ermüdung eine Beeinträchtigung; ermüden wir unsere Nase nun durch Riechen an zahlreichen Proben, so riechen wir zum Schlusse denn auch falsch.

Ebenso sind nicht nur hysterische, sondern auch rein organische Anomalien (namentlich bei Nasenkatarrhen, nach Grippe u. dgl.) beschrieben worden; hier riecht der Patient ebenfalls statt der erwarteten Qualität einen ganz anderen Geruch. Diese Erscheinung benannte man als „Parosmie“ (wörtlich „Danebenriechen“) oder als „partiellen Defekt“³⁾.

Die Ermüdung³⁾ scheidet sich in 1. die Abstumpfung der Aufmerksamkeit, 2. die geistige Ermüdung und 3. die Ermüdung des Endorgans, welch letztere natürlich am wichtigsten ist. Im ersten Fall wären wir zwar fähig, den Geruch, z. B. eine Brillantine an uns, zu gewahren; allein wir richten unsere Aufmerksamkeit nicht darauf, sondern wir beschäftigen uns mit anderen Dingen, so daß der Geruch ebensowenig in unser Bewußtsein dringen kann, wie der Druck unserer Kleider

¹⁾ A. a. O. Kapitel 19. — Physiologie und Psychologie des Geruchs, a. a. O., Abschnitt 3.

²⁾ A. a. O. Kapitel 15.

³⁾ A. a. O. Kapitel 20. — Physiologie und Psychologie des Geruchs, a. a. O. Abschnitt 10 und 11.

dies gewöhnlich tut. Im zweiten Fall sind wir geistig zu müde, so daß die von außen kommenden Geruchsreize im Gehirn nicht verarbeitet werden. Endlich im letzten Fall ist die Riechschleimhaut selber ermüdet und dadurch außerstande, noch irgendwelche Geruchsreize aufzunehmen und die Erregung ins Zentralorgan zu schicken.

Durch anhaltendes Riechen an einem bestimmten Aromatikum kann man für dieses so sehr ermüden, daß man schließlich gar nichts mehr davon zu riechen imstande ist: man merkt, wie die Reizschwelle sich zunehmend erhöht; lassen wir den Reiz aber entsprechend anwachsen, so hört schließlich der Geruch auch für die stärksten Konzentrationen auf. Gleichzeitig werden andersartige Gerüche jedoch deutlich bemerkt. Neben diesem Fall, daß man nur für einen einzigen Geruch ermüdet, begegnet man der Situation, daß man nach längerem Riechen an zahlreichen Aromatika auf der ganzen Linie ermüdet, so daß man anfangs überhaupt keinen einzigen schwächeren Geruch, bald auch keine mittelstarken und kräftigen Gerüche mehr wahrnimmt. Manche Personen gelangen sehr rasch zu dieser totalen Ermüdung. In meinen eigenen Versuchen war eine völlige Geruchlosigkeit durch Übermüdung überhaupt nicht zu erzielen, vielmehr stellten sich nach etwas über einer Stunde dauernder Exposition von zahlreichen Gerüchen eigenartige Geruchvergiftungen¹⁾ ein. Auch sonst gibt es mancherlei Abweichungen der Empfindlichkeit.

12. Die physikalischen Konstanten.

Bei gewissen Eigentümlichkeiten der Riechstoffe fällt die Entscheidung schwer, wieweit sie vom Aromatikum selbst und seiner chemischen Konstitution abhängen, und wieweit sie durch physikalische Vorgänge verursacht sind. So riechen manche Substanzen in minimaler Verdünnung so stark, wie wir sie in beträchtlicherer Konzentration nicht wahrnehmen.

Als erstes Problem erhebt sich die Frage, wieviel fester oder flüssiger Riechstoff sich verflüchtigen wird. Die Menge der in die Luft strömenden Duftteilchen hängt von der Verdampfungsgeschwindigkeit ab. Unter der Verdampfungsgeschwindigkeit versteht man die pro Zeiteinheit in Dampf verwandelte Flüssigkeitsmenge. In geschlossenen Räumen und Apparaten sinkt sie von einem maximalen Anfangswert ständig, um bei erreichter Sättigung des Luftraumes null zu werden. Mit zunehmender Temperatur wächst die Verdampfungsgeschwindigkeit ihrerseits. Wieviel Riechstoff sich verflüchtigen wird, gibt die Daltonsche Formel an:

$$v = C \frac{O(P-p)}{B}$$
, d. h. die Verdampfungsgeschwindigkeit v ist proportional der

freien Oberfläche O , sowie der Differenz aus dem der Temperatur zugehörigen Dampfdruck P mit dem augenblicklich vorhandenen Druck p und umgekehrt proportional zur Größe des äußeren Druckes B (z. B. der Luft); ferner ist noch eine Konstante C in die Gleichung eingesetzt. Bei Präzisionsmessungen muß noch die Form des Gefäßes in Rechnung gestellt werden, da die Verdampfung in der Glasmitte rascher erfolgt als an den Wandungen. Hingegen begnügte man sich praktisch meist bei roheren Messungen, in denen man $v = 0$ nahm und die übrigen Größen vernachlässigte.

Handelt es sich nicht um einen geschlossenen Raum, sondern um das Verflüchtigen in die freie Atmosphäre, so kann sich hier natürlich kein Sättigungsgleichgewicht bilden, sondern höchstens ein stationärer Zustand, in dem pro Zeit-

¹⁾ A. a. O. Kapitel 21.

einheit immer dieselbe Menge sich verflüchtigt. Hierfür gilt das Stefansche Gesetz: die Verdampfungsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional dem Abstand von der Riechquelle. Gerüche pflanzen sich also nicht mit gleichförmiger Geschwindigkeit fort, sondern ihre Fortbewegung wird um so langsamer, je entfernter die Riechquelle ist. Stefan prüfte die Diffusion in offenen Röhren und fand dabei die folgende

Formel: $v = - \frac{k}{B} \cdot \frac{dP}{dx}$. O, wobei die Normale der Flüssigkeit als x-Achse gilt, und wobei k der Diffusionskoeffizient des Dampfes ist.

Empirisch maß Piesse die Flüchtigkeit der folgenden Extrakte und Destillate aus Pflanzen an freier Luft.

Tabelle 4.
Die Flüchtigkeit bezogen auf Wasser = 1.

| Riechstoff: | Flüchtigkeit: |
|--|---------------|
| 1. Bergamottöl | 0,0550 |
| 2. Gewürznelkenöl | 0,0035 |
| 3. Hollunderblütenöl | 0,2850 |
| 4. Kalmusöl | 0,0069 |
| 5. Kamelheuöl ¹⁾ | 0,0170 |
| 6. Lavendelöl | 0,0620 |
| 7. Muskatkrautöl ²⁾ | 0,0074 |
| 8. Orangenblütenöl | 0,0330 |
| 9. Patschuli | 0,0010 |
| 10. Pomeranzenöl | 0,2270 |
| 11. Rosenöl | 0,0038 |
| 12. Ruchgrasöl ³⁾ | 0,0039 |
| 13. Spiköl | 0,0610 |
| 14. Thymianöl | 0,0220 |
| 15. Zedernholzöl | 0,0020 |
| 16. Zitronatöl | 0,2480 |

Henry maß mit einem Aräometer bei 10,5° Celsius, wieviel Gewichtsteile Duftstoff eine Riechoberfläche von einem Quadratmillimeter an freier Luft aussendet. Er bekam die folgenden Werte (Tabelle 5):

Tabelle 5.
Die Flüchtigkeit an freier Luft in Milligrammen.

| Riechstoff: | Flüchtigkeit: |
|----------------------------|---------------|
| 1. Bergamottöl | 0,0000331 mg |
| 2. Gaultheriaöl | 0,0000165 „ |
| 3. Kümmelöl | 0,0000315 „ |
| 4. Lavendelöl | 0,0000292 „ |
| 5. Orangenöl | 0,0000567 „ |
| 6. Pfefferminzöl | 0,0000354 „ |
| 7. Rosmarinöl | 0,0000446 „ |
| 8. Schwefeläther | 0,0007 „ |
| 9. Ylang-Ylangöl | 0,0000292 „ |

Schließlich ließ Hermanides einige Riechstoffe aus einer Paraffinlösung in offener Schale verdampfen.

¹⁾ Andropogon Schoenanthus.

²⁾ Pelargonium odoratissimum.

³⁾ Anthoxanthum odoratum.

Tabelle 6.
Die Verdampfung aus paraffinöser Lösung.

| Riechstoff: | Aus einer Lösung: | Pro Minute und pro qcm verdampften Gramm Riechstoff: |
|----------------------------|----------------------------------|--|
| 1. Äthylbisulfid | 0,1 ⁰ / ₀₀ | 14.10 ⁻⁸ |
| 2. Guajakol | 1 ⁰ / ₀₀ | 5.10 ⁻⁷ |
| 3. Isoamylacetat | 0,5 ⁰ / ₀ | 36.10 ⁻⁷ |
| 4. Nitrobenzol | 5 ⁰ / ₀ | 92.10 ⁻⁷ |
| 5. Pyridin | 1 ⁰ / ₀ | 93.10 ⁻⁸ |
| 6. Skatol | 1 ⁰ / ₀₀ | 185.10 ⁻⁹ |
| 7. Terpeneol | 1,5 ⁰ / ₀₀ | 75.10 ⁻⁷ |
| 8. Valeriansäure | 0,1 ⁰ / ₀₀ | 28.10 ⁻⁸ |

Die Tabellen geben einen schönen Überblick über die Größenordnung derjenigen Mengen, die sich pro Zeiteinheit verflüchtigen. Daraus läßt sich auch entnehmen, wie ausgiebig die verschiedenen Aromatika sind. So ist Patschuli 248mal ausgiebiger als Zitronatöl, und das Ylang-Ylangöl von Madagaskar gibt 24mal mehr aus als Äther.

Schließlich muß man noch berücksichtigen, wie stark und wie lange die Riechstoffe an verschiedenem Material haften. Hierüber gibt die Tabelle 7 Aufschluß.

Ta-
Adsorptionsdauer

| | Äthyl- bisulfid | Guajakol | Jonon | Isoamyl- acetat | Muskon |
|---------------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|
| Glas | wenige Sek. | 1 Min. | wenige Sek. | 0 | 1 Tag |
| Nickel | wenige Sek. | 5 Min. | 2 Tage | wenige Sek. | 4—9 Tage |
| Silber | wenige Sek. | 0 | wenige Sek. | 0 | 2 Tage |
| Gold | wenige Sek. | 12 Min. | — | 0 | 2 Tage |
| Aluminium | 1 Min. | 15 Min. | 2½ Tage | 0 | 1 Tag |
| Stahl | wenige Sek. | 7 Min. | 4 Tage | 2 Min. | wenige Sek. |
| Eisen | wenige Sek. | 8 Min. | 4 Tage | wenige Sek. | wenige Sek. |
| Kupfer | wenige Sek. | 3 Min. | 2 Tage | 0 | 4 Tage |
| Zink | wenige Sek. | 25 Min. | — | wenige Sek. | 3 Tage |
| Blei | 1 Min. | wenige Sek. | 1 Tag | 0 | 12 Tage |
| Zinn | wenige Sek. | 8 Min. | einige Min. | 0 | 4 Tage |
| Porzellan | 2 Min. | 5 Min. | wenige Sek. | 15 Min. | wenige Sek. |

Kehren wir jetzt zu unserer ursprünglichen Frage zurück: riechen manche Stoffe in verdünntem Zustand stärker als in konzentriertem? Zur Beantwortung darf man sich nur auf diejenigen Mengen verlassen, welche in Feinverteilung tatsächlich die Riechschleimhaut erreichen. Gewiß enthält das flüssige Tröpfchen, das eben aus dem Versprüher kommt, mehr Duftpartikel als ein gleiches Raumquantum von Luft einige Zeit darauf, denn der Alkoholtropfen riß ja eine Menge von Duftpartikeln mit, welche er im ersten Moment noch alle in sich birgt, während diese Teilchen sich kurz darauf infolge der Diffusion in ein größeres Raumquantum Luft zerstreuen. Allein der flüssige Parfümtropfen ist eben kein adäquater Reiz, weil die Riechschleimhaut durch Flüssigkeiten nicht spezifisch gereizt wird, sondern nur durch Gase. Exponieren wir einmal ein konzentriertes, hernach ein verdünntes Riechgas¹⁾, so erhalten wir auch im zweiten Falle einen schwächeren Geruch als im ersten. Soweit bis jetzt Messungen vorliegen, stimmt das Weber-Fechnersche

¹⁾ Über die Geruchsmessung und ihre Apparate vgl. das Kapitel 24 a. a. O.

Gesetz im Geruchsgebiet zum mindesten annähernd; es sagt aus, daß wir den chemischen Reiz in geometrischer Progression vergrößern müssen, wenn die Intensität des Geruchseindrucks in arithmetischer Reihe wachsen soll. Somit liegt hier keine besondere konstitutive Eigenschaft vor.

Als idealstes Lösungsmittel für Aromatika muß man natürlich die Luft ansehen. An geruchlosen flüssigen Lösungsmitteln sind wir meist auf Wasser, Glyzerin, reines Öl und feste geruchlose Fette (die man schmelzen läßt) angewiesen; als selbstriechende stehen Alkohol und Äther an erster Stelle. Die verschiedenen Lösungsmittel lassen ein und denselben Riechstoff in ganz verschiedenem Grade ausströmen, Wasser z. B. viel stärker als Öle. Frische Lösungen riechen stärker als alte. Gegen die Zersetzung durch Licht, Bakterien usf. soll sich ein Zusatz desinfizierender Substanzen empfehlen, z. B. eine ½ %ige wäßrige Lösung von Anti-febrin und für sauerstoffhaltige ätherische Öle eine 50 %ige wäßrige Lösung von Natriumsalicylat, welches auch die Löslichkeit des Aromatikums erhöht.

Das Eine haben wir uns bei der Geruchsforschung, auch soweit sie in die kos-metische Chemie einschlägt, ständig vor Augen zu halten: die schwierigen Probleme des Geruchs lassen sich nicht erfolgreich bearbeiten, wenn man sie nicht unter den verschiedenen Gesichtspunkten anfaßt. Sonst ereignet es sich zu leicht, wie das namentlich im vorigen Jahrhundert der Fall war, daß man bestimmte Eigentümlich-keiten in Faktoren eines gerade hierfür nicht maßgebenden Faches sucht.

belle 7.
 der Riechstoffe.

| Nitrobenzol | Pyridin | Skatol | Terpineol | Valerian säure |
|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------------|
| wenige Sek. | 0 | 1½ Stunde | 0 | 30 Min. |
| wenige Sek. | wenige Sek. | 3½ Tage | 0 | wenige Sek. |
| wenige Sek. | 0 | 1 Tag | wenige Sek. | 5 Min. |
| wenige Sek. | 0 | 1½ Tage | 0 | wenige Sek. |
| wenige Sek. | 0 | 9 Tage | 0 | 3 Min. |
| wenige Sek. | 30 Min. | 20 Tage | 4 Min. | 0 |
| wenige Sek. | 45 Min. | 10 Tage | wenige Sek. | 0 |
| wenige Sek. | 2 Min. | 3 Tage | wenige Sek. | 0 |
| wenige Sek. | 2½ Min. | 14 Tage | 0 | 0 |
| wenige Sek. | wenige Sek. | 10 Tage | 0 | 0 |
| wenige Sek. | ½ Min. | 7 Tage | 0 | 2 Min. |
| 8 Min. | 5 Min. | 0 | 5 Min. | 0 |

Literatur.

G. Cohn, Die Riechstoffe. Fr. Vieweg, Braunschweig 1904.
 E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3 Bde. Schimmel & Co., Leipzig-Miltitz 1910, 1913 und 1917.
 Hans Henning, Der Geruch. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1916.

Kapitel 19.

Desinfektion und Hygiene in der Kosmetik.

Von Dr. med. H. A. Gins-Berlin.

I. Desinfektion.

Mit dem Begriff „Desinfektion“ werden gemeinhin alle jene Maßnahmen bezeichnet, die darauf gerichtet sind, Krankheitserreger abzutöten. Und zwar werden im besonderen „desinfizierende“ jene Maßnahmen genannt, die sich gegen den nachgewiesenen oder mit Recht als anwesend vermuteten Krankheitserreger richten zum Unterschied von den „sterilisierenden“, die eine Befreiung von Keimen jeder Art erstreben, gleichviel ob es sich um krankheitserregende oder harmlose Organismen handelt.

Nicht das ganze Gebiet der Desinfektion hat Beziehungen zur Kosmetik. Die Desinfektion von Wohnräumen, von Abfallstoffen, von Gebrauchsgegenständen unter Verwendung besonderer Apparate bleibt hier außer Betracht und im Vordergrund steht die Desinfektionslehre, soweit sie Beziehungen hat zur menschlichen Haut und zu jenen übertragbaren Krankheiten, die sich entweder ausschließlich auf der Haut abspielen oder doch in ihrem Verlauf die Haut befallen.

Um aber das Verständnis für dieses Teilgebiet der Desinfektion zu erleichtern, ist es nicht zu umgehen, einige Bemerkungen aus der allgemeinen Desinfektionslehre der besonderen Besprechung voranzustellen.

A. Über die Grundlagen der Desinfektionswirkung, allgemeine Methodik der Prüfung von Desinfektionsmitteln.

Das Ziel jeder Desinfektionsmaßnahme ist die Abtötung des Krankheitserregers, d. h. es muß eine so weitgehende Veränderung seines Organismus erreicht werden, daß eine Weiterentwicklung ausgeschlossen bleibt. Wenn also z. B. Bakterien unter dem Einfluß eines Desinfektionsmittels in dem Nährboden kein Wachstum zeigen, wenn Spirochäten oder Trypanosomen ihre Bewegungen einbüßen, so ist damit noch keineswegs der Beweis erbracht, daß ihr Leben erloschen ist. Die Bakterien können in ihrem Wachstum wohl gehemmt sein, aber unter günstigeren Bedingungen, etwa in einem Nährboden ohne jede Spur von Desinfektionsmitteln, würden sie sich in der üblichen Weise wieder entwickeln können. Es ergibt sich hieraus, daß zwischen Abtötung und Wachstumshemmung scharf unterschieden werden muß.

Die Abtötung der Zelle des Krankheitserregers erfolgt auf ganz verschiedene Weise, je nach der Art des einwirkenden Mittels. Die Mehrzahl der Desinfektions-

mittel führen zu einer Koagulation des lebenden Plasmas. In dieser Weise wirken z. B. die feuchte und die trockene Hitze, die Salze der Schwermetalle, Formaldehyd, das Phenol und seine Abkömmlinge. Chlor, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd verursachen eine lebhafte Oxydation des Zelleibes, die bis zu völliger Verbrennung gehen kann. Das Licht scheint ähnliche Wirkungen zu haben. Ganz anders ist dagegen die Wirkung des Antiformins, welches den Zelleib völlig auflöst. Die Wirksamkeit einer jeden Desinfektionsmaßnahme ist von verschiedenen Komponenten abhängig, die selbst auch von verschiedener Konstanz sein können. Von ganz besonderer Bedeutung ist der Krankheitserreger selbst. Hier sind schon bei den vegetativen Formen recht erhebliche Unterschiede festzustellen, die noch größer werden, wenn man die Dauerformen der Bakterien, die Sporen berücksichtigt.

Und auch hier ist noch zu unterscheiden zwischen dem Verhalten gegenüber den Desinfektionsmitteln im allgemeinen und besonderer Empfindlichkeit einzelner Arten von Erregern gegenüber bestimmten chemischen Mitteln. Choleravibrien und Gonokokken gehören zu den empfindlichsten Bakterien ohne Sporenbildung, Tuberkelbazillen und echte Staphylokokken zu den widerstandsfähigsten. Die letzteren treten sogar schon in erfolgreichen Wettbewerb mit den Dauerformen, den Sporen des Milzbrandbazillus.

Von erheblicher Bedeutung für den Abtötungseffekt ist das Medium, in dem der Krankheitserreger sich befindet, ob eine Kultur in künstlichen Nährböden oder eine Ansammlung in natürlichen Körpergeweben. Das Alter einer Kultur, die Dicke der Bakterien-schicht, die Örtlichkeit, an der ein Krankheitserreger gefunden wird, kann von Einfluß sein. Die Desinfektionsmittel hingegen weisen große Unterschiede in ihrer Wirkung auf, soweit die einzelnen Gruppen von Krankheitserregern in Betracht kommen. So zeigen sich gewisse Kresolpräparate, z. B. Coro-Noleum, von ganz auffallender Wirksamkeit auf die Typhus-Coli-Gruppe, während sie auf Staphylokokken von nur mäßiger Wirkung sind. Große Bedeutung ist dem Lösungsmittel der Desinfizientien beizulegen. Hier gilt auch der oft zitierte Ehrlichsche Ausspruch: *Corpora non agunt, nisi soluta!* Die meisten Desinfektionsmittel wirken am besten in wäßriger Lösung. Durch ihre Lösung in Serum oder in Körpersäften wird die Desinfektionswirkung stark vermindert. In öligen Lösungen ist die Desinfektionswirkung fast Null, weil eben die Bakterien selbst aus dem wäßrigen Plasma bestehen, das von dem Öl gar nicht benetzt wird.

Von besonderem kosmetischem Interesse ist die Tatsache, daß nach Gottstein das Sublimat in Lanolin seine Wirksamkeit erhält. Und ebenfalls wichtig ist die von Scheurlen ermittelte Tatsache, daß ein Öl das in ihm gelöste Karbol um so leichter an Wasser abgibt, je geringer sein spezifisches Gewicht ist.

Die bisher mitgeteilten Tatsachen lassen schon erkennen, wie schwierig es sein muß, die Desinfektionswirkungen unter natürlichen Bedingungen festzustellen. Man kann wohl sagen, daß es keine Methode gibt, die allen Verhältnissen gerecht werden kann. Immerhin aber haben die Versuche zur Ausarbeitung exakter Prüfungsmethoden recht brauchbare Ergebnisse geliefert. Die jetzt wichtigsten Methoden seien hier kurz geschildert, die Entwicklung der Prüfungstechnik ist in den großen Zusammenstellungen der Desinfektionslehre, besonders in Gottstein, Desinfektionslehre, Handbuch der pathogenen Mikroorganismen, Bd. III, 2. Aufl., und im Lehrbuch der Desinfektion von Croner so ausführlich geschildert, daß sie hier entbehrt werden kann.

Die älteste, aber auch heute noch häufig verwendete Methode der Prüfung von Desinfektionsmitteln ist diejenige von R. Koch. Bei dieser Methode wurden kurzgeschnittene Seidenfäden nach gründlicher Reinigung und Sterilisierung mit

einer Bakterienaufschwemmung getränkt und dann getrocknet. Diese bakterienhaltigen Seidenfäden werden dann verschieden lange Zeit in verschiedene Konzentrationen der zu prüfenden Desinfektionsmittel eingebracht, dann in physiologischer sterilisierter Kochsalzlösung ausgewaschen und in flüssige Nährböden verimpft. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß es häufig nicht gelingt, den letzten Rest des Desinfektionsmittels aus dem Seidenfaden zu entfernen. Es bleibt dann in dem Faden noch eine Menge des Desinfiziens zurück, die unter Umständen ausreicht, eine Entwicklungshemmung der Bakterien zu verursachen und damit eine Desinfektionswirkung vorzutäuschen, die gar nicht vorhanden ist (Geppert, Seligmann). Trotz dieses Mangels hat sich die Seidenfadenmethode bewährt, weil sie gleichzeitig einen gewissen Schluß zuläßt auf die Tiefenwirkung des zu prüfenden Mittels. Bei der Prüfung von Desinfektionsmitteln, die wie Alkohol, Phenol, Formaldehyd nur eine geringe entwicklungshemmende Kraft haben und sich leicht auswaschen lassen, kann man die Seidenfadenmethode verwenden, dagegen ist sie bei den stark entwicklungshemmenden Salzen der Schwermetalle nicht zu empfehlen.

Eine Verbesserung der Prüfungstechnik stellt die Verwendung der Tariergranaten als Träger der Testbakterien dar, die von Krönig und Paul¹⁾ eingeführt wurde. Die zur Verwendung in Aussicht genommenen Granaten müssen zuerst von Gesteinsresten gesäubert werden. Dann werden sie durch mehrstündiges Kochen in verdünnter Salzsäure gereinigt, mit Wasser gut abgespült, getrocknet und dann in heißer Luft bei 150—170° 2 Stunden lang sterilisiert. Um möglichst gleiche Korngröße zu bekommen, werden die Granaten gesiebt. Mit der Aufschwemmung der Testbakterien werden die Granaten gut durchgeschüttelt und dann auf einem Drahtnetz über Chlorcalcium getrocknet. Daß die Herrichtung der Granaten zum Versuch unter peinlichster Beobachtung aller Regeln der bakteriologischen Aseptik vorgeommen werden muß, bedarf keiner besonderen Erwähnung.

Es ist klar, daß an den Granaten nicht so erhebliche Mengen der Desinfektionsmittel der Abspülung vor dem Einbringen in die Nährlösung entgehen können, wie bei den Seidenfäden. Andererseits aber haften die Bakterien anscheinend nicht so fest an den Granaten, wie es Krönig und Paul¹⁾ angenommen haben. Nach den Beobachtungen von Reymann und Nyman²⁾ werden die Bakterien teilweise abgespült. Hierin ist ein Nachteil der im übrigen gut bewährten Methode zu erblicken.

Während die beiden erwähnten Methoden mit angetrockneten Bakterien arbeiten, werden nach dem Vorgang von Hueppe und v. Esmarch Bakterienaufschwemmungen benutzt. Die Aufschwemmung wird je nach der Versuchsanordnung in physiologischer Kochsalzlösung, Bouillon oder Serum hergestellt.

Bei der Prüfung der Desinfektionsmittel geht man dann folgendermaßen vor:

Gleiche Mengen der gut geschüttelten und filtrierten Bakterienaufschwemmung, etwa 1 Tropfen, werden in die gleichen Mengen der verschiedenen Verdünnungen zu prüfender Desinfektionsmittel eingebracht. Nach verschiedenen Zeiten werden Ösen aus den einzelnen Röhrchen entnommen und in die Nährlösung verimpft. Um die Entwicklungshemmung auszuschließen, ist es notwendig, möglichst große Mengen von Nährlösung zu verwenden. Da es kaum einen Bakterienstamm gibt, der unter den künstlichen Wachstumsbedingungen gang gleichmäßig in seiner Wachstumsintensität und in seiner Resistenz gegen Desinfektionsmittel bleibt, ist es unzulässig, nur einen Stamm für die Prüfung eines Desinfektionsmittels zu

¹⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 25, 1897.

²⁾ Centralbl. f. Bakt. Abt. I, Bd. 58, 1911.

benutzen. Die Angabe also: Das Desinfektionsmittel tötet in 1% Verdünnung Staphylokokken in 10 Minuten ab, ist wertlos, weil über die Resistenz dieses Keimes nichts Näheres bekannt ist. Um brauchbare Werte zu gewinnen, ist es notwendig, verschiedene Bakterienarten zu verwenden und dann die Abtötung des zu prüfenden Mittels zu vergleichen mit der Wirkung eines schon bekannten, gleichmäßig wirkenden Desinfektionsmittels. Überdies sollte man sich nicht auf einen Versuch beschränken, sondern die gleichen Bakterienstämme mehrmals in gleicher Weise im Desinfektionsversuch verwenden.

Ergeben sich nun schon bezüglich der Testbakterien erhebliche Schwierigkeiten, deren Überwindung erst ein brauchbares Prüfungsergebnis verbürgt, so darf auch der Nährboden, in den die Bakterien nach der Einwirkung des Desinfektionsmittels eingebracht werden, in seiner Bedeutung nicht vernachlässigt werden. Süpfle¹⁾ hat nachgewiesen, daß bei Verwendung von Nährböden, die nicht optimale Wachstumsbedingungen bieten, das Ergebnis des Desinfektionsversuches erheblich beeinträchtigt werden kann. Wie groß die Unterschiede sein können, mag ein Beispiel erläutern. Die genannten Autoren fanden bei der Einwirkung von 1% Phenol auf einen Staphylococcus pyogenes aureus die Abtötung nach 120 Minuten, wenn sie gewöhnliche Bouillon als Nährlösung für die Nachkultur verwendeten. Wurden die Keime aber nach der Desinfektion in 3% Traubenzucker verimpft, dann war nach 220 Minuten dauernder Einwirkung noch Wachstum zu beobachten. Diese Ergebnisse mahnen zu großer Vorsicht bei der Beurteilung von Desinfektionsversuchen, wenn über die Art der Nährböden keine Sicherheit gegeben ist.

Wie schon erwähnt, kann der Wert eines Desinfiziens durch das Suspensionsmittel erheblich beeinträchtigt werden. Auf die hier vorliegenden Verhältnisse werfen Versuche von Bechhold²⁾ einiges klärende Licht. Es wurden wäßrige und Serumlösungen von Tetrachlor-o-biphenol durch Gallertfilter geschickt und nach der Filtration der Gehalt des Tetrachlor-o-biphenol bestimmt. Aus der wäßrigen Lösung waren, offenbar durch Absorption im Filter, 22% verloren gegangen, aus der Serumlösung aber 87,5%. Die schlechtere Desinfektionswirkung in eiweißhaltigen Lösungen ist also augenscheinlich im wesentlichen auf die Absorption des Desinfektionsmittels zurückzuführen und weniger auf die Suspension, in der die Bakterien besonders günstige Wachstumsbedingungen finden.

Für die eigentliche Desinfektionswirkung sind noch zwei physikalische Momente zu erwähnen. Das ist zum ersten die Verstärkung der Desinfektionswirkung durch Erhöhung der Temperatur, die besonders von Henle³⁾, Nocht⁴⁾, Heider⁵⁾, Madsen und Nyman⁶⁾ nachgewiesen wurde und nach Beobachtungen von Krüger⁷⁾ innerhalb der Grenzen 15—25° C für Sublimat stärker hervortritt als für Phenol. Weiter aber die Durchsichtigkeit und Dicke der Schicht, soweit keimtötende Strahlen in Frage kommen. Bei Besprechung der Wirkung des Sonnenlichtes und der ultravioletten Strahlen wird hierauf noch näher einzugehen sein.

Von recht großer Bedeutung für die Prüfung der Desinfektionsmittel ist es, im Versuch die Verhältnisse der Desinfektionspraxis möglichst genau nachzuahmen. Man wird also, wenn ein bestimmtes Desinfektionsmittel für die Entseuchung von Kleidern und Wäsche bestimmt ist, Proben von Geweben mit der Testbakterienaufschwemmung tränken und diese Proben dann dem Desinfektionsmittel aus-

¹⁾ Süpfle u. Dengler, Arch. f. Hyg., Bd. 85, Heft 4.

²⁾ Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 52, 1907.

³⁾ Arch. f. Hyg., Bd. 9.

⁴⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 7.

⁵⁾ Arch. f. Hyg., Bd. 15.

⁶⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 57.

⁷⁾ Desinfektion, Jahrg. 3, 1910.

setzen. Unbedingt erforderlich ist eine derartige Prüfung, wenn man einen Überblick über die Tiefenwirkung von Desinfektionsmitteln haben will. Wesentlich anders wird vorzugehen sein, wenn es sich um Mittel zur Hände- bzw. Hautdesinfektion handelt. In solchen Fällen wird am besten vom Desinfektionsversuch im Reagenzglas ganz abgesehen und die Prüfung an der Haut selber vorgenommen. Da hier das für die Kosmetik wesentlichste Gebiet der Desinfektionslehre beschriftet wird, soll ihm ein besonderes Kapitel nach der Besprechung der einzelnen Gruppen von Desinfektionsmitteln gewidmet sein.

B. Spezielle Desinfektionslehre.

Physikalisch wirkende Desinfektionsmittel.

Unter den physikalisch wirkenden Desinfektionsmitteln scheiden diejenigen für die kosmetische Chemie vollständig aus, deren Wirkung lediglich auf erhöhter Temperatur beruht. Wenn wir uns erinnern, daß die Abtötung der Bakterien erst bei einer Temperatur gelingt, die das Plasma zur Gerinnung bringt, dann erscheint eine Desinfektionswirkung auf der lebenden Haut auf diese Weise ganz aussichtslos. Um die Abtötung der vegetativen Formen der Bakterien durch heiße Luft zu erreichen, muß eine Temperatur von 80° über 1 Stunde lang einwirken und dann ist die Wirkung auf die obersten Schichten beschränkt (Koch und Wolffhügel). Um eine sichere Vernichtung der Sporen zu gewährleisten, muß eine Temperatur von $150\text{--}170^{\circ}$ etwa 1 Stunde lang einwirken. Die heiße Luft kommt also, unbeschadet ihrer therapeutischen Wirkung, als Desinfektionsmittel an der Haut nicht in Frage. Nicht viel anders liegen die Dinge bei der Verwendung des heißen Wassers und des strömenden Dampfes.

In heißem Wasser werden die Wuchsformen der Bakterien im allgemeinen bei $50\text{--}60^{\circ}$ in ungefähr 10—15 Minuten abgetötet. Einzelne widerstandsfähige Keimarten z. B. Streptokokken und Staphylokokken, fand ich in dichter Aufschwemmung nach 1 Stunde Erhitzung auf 60° noch nicht völlig abgetötet. Tuberkelbazillen werden nach Hesse bei 60° in Milch nach 15 Minuten abgetötet. Zur sicheren Vernichtung aller Tuberkelbazillen ist aber die Temperatur 70° für etwa 15 Minuten vorzuziehen.

Der strömende gesättigte Wasserdampf von 100° tötet die Wuchsformen nach wenigen Minuten ab, bedarf aber zur Entfaltung seiner vollen Wirksamkeit besonderer Apparate (Kochscher Dampftopf, Desinfektionsapparat), in denen die Luft völlig verdrängt werden kann. Am lebenden Körper macht 100° -Wasserdampf schon bei kürzester Einwirkungszeit Verbrennungen und ist deshalb für Desinfektionszwecke hier unbrauchbar.

Von großer Bedeutung für die Vernichtung der Bakterien in der freien Natur ist der Einfluß des Lichtes. Zuerst direkt beobachtet wurde die Schädigung der Bakterien durch das Licht von Downes und Blunt¹⁾ und weiterhin von einer großen Zahl von Autoren für fast alle pathogenen Bakterien festgestellt. Eine ausführliche Übersicht über die früheren Beobachtungen findet sich bei Dieudonné²⁾. Das Sonnenlicht ist erheblich wirksamer als das zerstreute Tageslicht. Während ersteres Tuberkelbazillen nach wenigen Stunden abtötet, bleiben sie in letzterem mehrere Tage lebensfähig. Buchner³⁾ fand, daß Sonnenlicht im Flußwasser bis in 1,5 m Tiefe wirksam ist und daß es nicht die mit der Belichtung verbundene Temperatursteigerung ist, die zur Abtötung führt. Bei der Selbstreinigung

¹⁾ Proc. London royal soc., Vol. 26.

²⁾ Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt, Bd. 9, H. 12.

³⁾ Arch. f. Hyg., Bd. 17, 1893.

der Flüsse spielt wahrscheinlich die Belichtung auch eine Rolle. Nach den Untersuchungen von Thiele und Wolf, Cernovodeanu und Baloni und anderer sind die ultravioletten Strahlen die eigentlich wirksamen. In der Heraeus'schen Quarzlampe, der „künstlichen Höhensonne“ besitzen wir einen Apparat, der über reichliche ultraviolette Strahlen verfügt. Daß die Strahlen dieser Quarzlampe energisch abtötend auf Bakterien einwirken, haben neuere Arbeiten gezeigt. Friedberger hat mit Hilfe der künstlichen Höhensonne die Hautbakterien in dem Schutzpockenimpfstoff abtöten können, allerdings auf Kosten der Wirksamkeit der Impfstoffe. Er stellte bei seinen Versuchen fest, daß die ultravioletten Strahlen nur dünne Schichten trüber Flüssigkeiten durchdringen und bestätigte so die Befunde von Vallet, welcher die ultravioletten Strahlen in klarem Wasser leicht Bakterien abtöten sah, dagegen nicht in Essig, Milch und Bier, außer in sehr dünnen Schichten.

Um über die Wirkungsweise der Lichtstrahlen Aufschluß zu bekommen, prüfte Dieudonné¹⁾ die chemische Veränderung der belichteten Nährböden. Da er fand, daß in den Nährböden Wasserstoffsuperoxyd gebildet wurde, nahm er dies als Erklärung für die Keimabtötung an. Spätere Untersuchungen bestätigten die Befunde von Dieudonné nicht. Besonders de Voogt²⁾ untersuchte Wässer, die mit ultravioletten Strahlen desinfiziert wurden, genau auf Wasserstoffsuperoxyd mittels einer Lösung von Titansulfat, die noch eine Verdünnung von 1 : 1000000 anzeigt und fand keine Spur. Da auch Ozon nur in minimalen Mengen gebildet wird, so muß die Desinfektionskraft auf die Strahlen selber ohne Vermittlung einer chemischen Umsetzung des Mediums zurückgeführt werden.

Röntgen- und Radiumstrahlen wirken zwar auf Bakterien ein, aber eine für praktische Zwecke ausreichende bakterizide Kraft kommt ihnen nicht zu.

Auch bezüglich der Möglichkeit, mit Hilfe der ultravioletten Strahlen auf der lebenden Haut Desinfektionswirkungen zu erzielen, darf man sich keinen großen Hoffnungen hingeben, denn die bakteriziden Strahlen dringen kaum weiter als in die obersten Zellschichten.

Hat die Wärme, wie schon erwähnt, in höheren Graden hervorragende keimvernichtende Eigenschaften, so läßt die Kälte in dieser Hinsicht fast völlig im Stich. Geringere Kältegrade bis 20° haben sogar eine ausgesprochen konservierende Wirkung und durch höhere Kältegrade werden nur die empfindlichsten Bakterien geschädigt. Schon Pictet und Yung³⁾ stellten fest, daß die Sporen von Heubazillen und Milzbrand bei Temperaturen von —70 bis —130° C vollständig entwicklungsfähig blieben. Und die nicht sporenentwickelnden Diphtheriebazillen werden nach Macfadyan und Rowland⁴⁾ selbst durch die Einwirkung der flüssigen Luft (—190° C) während 10 Tagen nicht geschädigt.

Durch Austrocknung werden die Wuchsformen der Bakterien alle geschädigt, dagegen beweisen die Sporen eine ganz hervorragende Widerstandsfähigkeit. Jedoch ist das Medium, in dem die Austrocknung erfolgt, von entscheidender Bedeutung. Choleravibrionen halten sich nach Ficker⁵⁾ in sterilisierter Milch angetrocknet 24—36 Stunden lebensfähig, nach R. Koch⁶⁾ an Deckgläsern jedoch nur etwa 3 Stunden. Tuberkelbazillen sind in dem an Glasplatten angetrockneten Auswurf nach Schill und Fischer⁷⁾ über 260 Tage infektiösfähig geblieben, dagegen

¹⁾ Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt, Bd. 9, 1894.

²⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 81, 1916.

³⁾ C. r. Acad. Sciences, Bd. 98, 1884.

⁴⁾ Proc. royal Soc., Vol. 66, 1900.

⁵⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 59, 1908.

⁶⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1884.

⁷⁾ Mitt. a. d. Kais. Ges.-Amt 1884, Bd. 2.

starben sie nach Kirstein¹⁾ in flugfähigem Staub schon nach 4 bis 7 Tagen ab. Besonders groß sind die Unterschiede bei den Pneumokokken, die in dünner Schicht angetrocknet schon nach wenigen Tagen absterben, aber bei der Eintrocknung in Herzblut oder Organstückchen infizierter Tiere mehrere Monate lebensfähig und infektionstüchtig bleiben (nach Neufeld und Händel²⁾). Die Erklärung für dieses verschiedene Verhalten dürfte darin liegen, daß in eiweißreichen Medien wohl eine Kruste antrocknet, aber in dieser dann eine gewisse minimale Feuchtigkeit erhalten bleibt.

Chemische Desinfektionsmittel.

1. Säuren.

Nach Krönig und Paul³⁾ besteht bezüglich der Desinfektionswirkung der Säuren, gleichviel ob anorganische oder organische, insofern eine gewisse Gesetzmäßigkeit, als die Wirkung abhängig ist von der Konzentration der in der Lösung enthaltenen Wasserstoffionen. Sie ordneten eine Anzahl untersuchter Säuren demnach in folgende Reihe nach ihrer Desinfektionswirkung: Flußsäure, Salpetersäure, Trichloressigsäure, Überchlorsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure, Salzsäure, Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure.

Nicht im Einklang mit dieser Reihenfolge stehen die Ergebnisse von Hailer⁴⁾. Er prüfte die Desinfektionswirkung mehrerer Säuren auf Staphylokokken.

| Säure | Konzentration | Abtötungszeit |
|---------------|---------------|---------------|
| Schwefelsäure | 0,245 % | 15 Minuten |
| „ | 0,49 % | 10 „ |
| „ | 0,98 % | 8 „ |
| „ | 1,62 % | < 6 „ |
| Oxalsäure | 0,225 % | 60 „ |
| „ | 0,45 % | 25 „ |
| „ | 0,9 % | 15 „ |
| „ | 1,5 % | 10 „ |
| Weinsäure | 2,5 % | 30 „ |
| Essigsäure | 2,0 % | 25 „ |

2. Alkalien.

Die Alkalien haben im allgemeinen keine erheblichen bakteriziden Eigenschaften. Normal-Kalilauge tötet Milzbrandsporen nach Krönig und Paul⁵⁾ in 8—18 Stunden ab. Dagegen wurden Staphylokokken in Normal-Kali- und Natronlauge in ungefähr 10 Minuten abgetötet.

Daß der Kalk immerhin recht gute bakterizide Wirkung hat, wenn er längere Zeit einwirkt, ist schon seit langer Zeit bekannt. Er spielt auch heute in der Desinfektionspraxis wegen seiner einfachen Handhabung und Billigkeit eine große Rolle. Angewendet wird er in Gestalt der Kalkmilch, die aus gebranntem oder frisch gelöschtem Kalk hergestellt wird. Für die Zwecke der kosmetischen Chemie spielt er als Desinfektionsmittel keine Rolle.

Die Sodalösung, von der noch immer gelegentlich verlautet, daß sie ein Desinfektionsmittel sei, hat nach den Untersuchungen von Simon⁶⁾ wie von Kurpjuweit⁷⁾ keine bakteriziden Eigenschaften.

¹⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 50, 1905.

²⁾ Handbuch Kolle-Wassermann, Bd. IV.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt, Bd. 33, 1910.

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 43, 1903.

⁷⁾ Ebenda.

3. Seifen.

Über den Desinfektionswert der Seifen unternichteten zuerst Versuche an Cholerakeimen und Typhusbazillen, die von Jolles¹⁾ 1893 und 1895 und von Reithofer²⁾ angestellt wurden. Nach diesen Versuchen haben die Seifen schon ohne besondere Zusätze gewisse bakterizide Fähigkeiten. Cholerakeime wurden in 5%iger Seifenlösung nach 15 Minuten, in 10%iger Lösung nach $\frac{1}{2}$ Minuten abgetötet und auch Typhusbazillen gingen in einer 10%igen Seifenlösung nach 1 Minute zugrunde. Dagegen werden Staphylokokken nur sehr wenig beeinflusst. Wie Reichenbach³⁾ feststellte, kann die Desinfektionswirkung der Seifen nicht lediglich auf den Alkaligehalt bezogen werden, denn sie ist erheblich höher als dem Gehalt an freiem Alkali entspricht. Wahrscheinlich ist die Wirkung im wesentlichen auf die Salze der gesättigten Fettsäuren zurückzuführen, da nach Reichenbachs Ergebnissen die Salze der ungesättigten Fettsäuren keine Wirkung haben.

Über die Eignung der Seifen und der mit ihrer Hilfe hergestellten Präparate für praktische Zwecke wird im Zusammenhang mit der Hautdesinfektion berichtet werden.

4. Oxydationsmittel.

In der Reihe der Oxydationsmittel finden wir mehrere sehr wertvolle Desinfizienten. Als einziges gasförmiges Desinfektionsmittel in dieser Reihe ist das Ozon zu nennen. Nachdem seine Wirkung als luftverbesserndes Mittel schon bekannt war, unter anderem durch die Untersuchungen von Wolffhügel⁴⁾, ehe noch die Bakterien als Krankheitserreger nachgewiesen waren, wurde es als Desinfektionsmittel von Ohlmüller⁵⁾ erkannt. Bei dessen Versuchen stellte sich gleichzeitig heraus, daß das Ozon als Mittel für Wohnungsdesinfektion, wie es Ohlmüller ursprünglich beabsichtigt hatte, nicht brauchbar ist, weil es eines sehr hohen Gehaltes an Feuchtigkeit für seine Wirkung bedarf, der in einem Wohnraum nicht zu erzielen ist. Dies brachte Ohlmüller aber darauf, mit Hilfe des Ozons Flüssigkeiten zu sterilisieren. Weitere Versuche, an denen die Franzosen großen Anteil haben, zeigten, daß die Desinfektionswirkung des Ozons um so geringer ist, je mehr anorganische und organische Substanzen eine Flüssigkeit enthält und daß nur bei deren Abwesenheit die organischen Bestandteile abgetötet werden. Ozon ist also in seiner Wirkung bald auf die Sterilisation von Trinkwasser beschränkt worden. Hier sind allerdings günstige Wirkungen erzielt und schon große Wasserversorgungsanlagen, wie z. B. diejenige in St. Petersburg für Ozon-Sterilisierung eingerichtet worden.

Von größerer praktischer Bedeutung ist die 1818 von Thénard⁶⁾ entdeckte Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 . Diese Verbindung ist käuflich als „Hydrogenium peroxydatum solutum, Wasserstoffsuperoxydlösung“ des Deutschen Arzneibuches, die mindestens 3 Gewichtsteile Wasserstoffsuperoxyd enthalten soll. Über den Wert der H_2O_2 als Desinfektionsmittel gingen die Ansichten lange Zeit weit auseinander. Während Chamberland und Fernbach⁷⁾ fanden, daß die käufliche Lösung die $\frac{1}{1000}$ Sublimatlösung an

¹⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 15, 19.

²⁾ Arch. f. Hyg., Bd. 27.

³⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 59, 1908.

⁴⁾ Zeitschr. f. Biologie, Bd. 11, 1875.

⁵⁾ Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt, Bd. 8, 1893.

⁶⁾ Zit. nach Croner.

⁷⁾ Ann. de l'Inst. Pasteur, Bd. 7, 1893.

Wirkung übertrifft, konnten Krönig und Paul¹⁾ Milzbrandsporen in der 3%igen Lösung nach etwa 6 Minuten, Staphylokokken in der 1%igen Lösung erst nach 45—60 Minuten abtöten.

Croner²⁾ klärte die früheren Differenzen dahin auf, daß ganz neutrale H_2O_2 -Präparate, darunter auch das Mercksche Perhydrol — eine 30%ige Lösung — nur eine schwache Wirkung auf Bakterien haben, daß aber der Zusatz von Alkali, wie auch von Säure die Wirkung ganz erheblich steigert. Bei neutralem H_2O_2 steigt die Wirkung mit der Erhöhung der Konzentration deutlich an.

Das praktische Bedürfnis führte dazu, Wasserstoffsuperoxydpräparate in fester Form herzustellen. Eines der bekanntesten ist das Pergenol der chem. Werke Dr. Heinrich Byk. Beim Lösen in Wasser entsteht neben Borotartrat auch in freiem Zustand H_2O_2 . Unbegrenzt haltbar ist dieses feste Präparat nicht, es kommt nach einiger Zeit doch zum Zerfall oder Verkleben der Tabletten. Neuerdings sind ähnliche Präparate in Tablettenform in den Handel gekommen, die ebenfalls wie das Pergenol eine Desinfektionswirkung entsprechend einer Wasserstoffsuperoxydlösung von gleicher Konzentration aufweisen. Die Peroxole, Verbindungen einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung mit Kampfer, β -Naphtol, Menthol oder Thymol haben nach Beck³⁾ gute Wirkung, die aber auf die kombinierte Wirkung des H_2O_2 mit den anderen Substanzen zurückzuführen ist. Praktische Anwendung finden die Wasserstoffsuperoxydpräparate zur Desinfektion von Gegenständen, von Wunden und als Mundwasser.

Die Halogene und ihre Verbindungen liefern Desinfektionsmittel von teilweise guter Wirkung und erheblicher praktischer Bedeutung. Das gasförmige Chlor hat keine Anwendung als Desinfektionsmittel gefunden, dagegen ist es als Chlorwasser recht wertvoll. Nach Geppert⁴⁾ übertrifft es an Wirkung die Sublimatlösung. Krönig und Paul⁵⁾ fanden Milzbrandsporen in 0,03%iger Lösung schon nach 2 Minuten abgetötet. Hailer⁶⁾ fand an Granaten angetrocknete Staphylokokken in einer $\frac{1}{1000}$ N-Chlorlösung nach 2 Minuten abgetötet.

Die unterchlorige Säure ebenso wie das Natriumhypochlorid (Eau de Javelle) sind starke Desinfektionsmittel, die aber wegen der Schwierigkeit der Beschaffung beziehungsweise wegen der schlechten Haltbarkeit keine weitere Verbreitung gefunden haben. Nachdem aber Axel Sjöa und Viktor Törnelli⁷⁾ gezeigt haben, daß die Natriumhypochloridlösung durch überschüssige Natronlauge zu einem haltbaren und nicht mehr stechend riechenden Präparat gemacht werden kann, ist das so entstandene „Antiformin“ in die Desinfektionspraxis rasch eingeführt worden. Seine Eigentümlichkeit, die Bakterienleiber, wie auch andere organischen Verbindungen vollständig aufzulösen, hat ihm einen wichtigen Platz in der Behandlung des Auswurfs Schwindstüchtiger gesichert. In 15—20%igem Antiformin werden die Auswurfklumpen völlig homogenisiert und die Tuberkelbazillen nach etwa 4 Stunden abgetötet. Zweckmäßiger ist es aber, seine homogenisierende Eigenschaft, die auch in geringeren Konzentrationen schon deutlich ist, zu verwerten und die Abtötung der Tuberkelbazillen durch andere Mittel zu bewirken. Die Tuberkelbazillen sind gegenüber dem Antiformin besonders widerstandsfähig, denn nach Uhlenhuth und Xylander werden die meisten anderen Bakterien

³⁾ l. c.

¹⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 63, 1909.

²⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 37, 1901.

³⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1890.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Nach Uhlenhuth und Xylander, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt, Bd. 32, 1909.

⁶⁾ Zit. nach Croner.

in einer etwa 5%igen Verdünnung in 10—15 Minuten aufgelöst und damit vernichtet.

Der Chlorkalk sei hier nur kurz erwähnt. Seine bedeutende Desinfektionskraft ist schon lange bekannt und in der Seuchenbekämpfung besonders für die Desinfektion von Fäkalien viel verwertet. In neuerer Zeit wird der Chlorkalk zur Sterilisierung von Trinkwasser und von Schwimmbassins verwendet.

Nach den Versuchen von Haupt⁵⁾, Imhoff⁶⁾, Hooker⁷⁾ u. a. genügen schon sehr geringe Mengen, nämlich etwa 5—10 mg auf 1 cbm Wasser, um eine Sterilisierung zu erzielen.

Besonders unter dem Einfluß der Kriegsverhältnisse hat die Desinfektionswirkung des Jodes zu zahlreichen Versuchen angeregt. Nachdem Grossich⁸⁾ die Jodtinktur in die Praxis der Hautdesinfektion eingeführt hat, wurde diese einfache Methode in großem Umfang angewendet und, wie meistens festgestellt wurde, mit gutem Erfolg. Dieser Erfolg ist jedoch nicht in erster Linie auf die Abtötung der Hautbakterien zurückzuführen, sondern vielmehr auf ihre Fixation in den tieferen Hautschichten. Wie Kutscher¹⁾ nachwies, waren an Seidenfäden angetrocknete Milzbrandsporen, Staphylokokken und Pyocyanus in Jodtinktur nach 1 Stunde noch nicht abgetötet.

Eine andere Form der Verwendung des Jodes zu Desinfektionszwecken ist die Jod-Jodkali-Lösung. Deren Wirkung ist aber nach Krönig und Paul²⁾ geringer als der einer wäßrigen Jodlösung gleicher Jodkonzentration. Göbel hält die 0,01—0,05%ige Jod-Jodkali-Lösung für ein geeignetes Desinfektionsmittel.

Brom und seine Verbindungen haben keine so erhebliche Desinfektionswirkung wie diejenigen von Jod und Chlor, jedenfalls aber haben sie bisher in der Desinfektionspraxis keine Rolle gespielt.

5. Schwermetalle und ihre Verbindungen.

Die erste Beobachtung der antibakteriellen Wirkung der gediegenen Metalle geht zurück auf Miller³⁾, der sie bei den zu Zahnfüllungen verwendeten Goldpräparaten antraf. Experimentell stellten dann Behring⁴⁾ und nach ihm viele andere fest, daß in einem gewissen Umkreis um ein in die Nähragarplatte eingelegtes Metallstück kein Bakterienwachstum auftritt. Nach Behring ist diese eigenartige Fernwirkung dadurch zu erklären, daß Spuren der Metalle in dem Nährboden löslich sind und ihm dadurch entwicklungshemmende Eigenschaften verleihen. Aus den Untersuchungen von Thiele und Wolf⁵⁾ ergab sich dann, daß besonders Silber, Quecksilber und Kupfer bakterizide Eigenschaften haben, Palladium, Zink, Kupfer und Magnesium in Pulverform eine bakterienfreie Zone im Nährboden aufweisen. Goldpulver war in geglühtem und ungeglühtem Zustand unwirksam.

Eine höchst merkwürdige Wirkung der Metalle auf Bakterien hat Nägeli beobachtet. Metallstücke in Wasser eingelegt, verleihen diesem antibakterielle Eigenschaften. Da die Metallmengen in dem Wasser nicht nachweisbar sind, bezeichnete Nägeli die Wirkung als oligodynamische. Seine Beobachtungen wurden von Israel und Klingmann⁶⁾ bestätigt und von Christian⁷⁾ weiter

⁶⁾ Pharm. Zentrallhalle, Jg. 55, 1914.

⁷⁾ Intern. Zeitschr. f. Wasserversorgung 1914, S. 207, 222.

⁸⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1909.

¹⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1910.

²⁾ l. c.

³⁾ Verh. d. Dtsch. Odontolog. Ges. 1889, Heft 2.

⁴⁾ Zeitschr. f. Hyg. 1890, Bd. 9.

⁵⁾ Arch. f. Hyg. 1899, Bd. 34.

⁶⁾ Virchows Archiv 1897, 147.

⁷⁾ Desinfektion 4, 1911.

erforscht. Die Wirksamkeitsreihe ist etwa: Kupfer, Messing, Zink, Eisen, Nickel, Blei. Die Wirkung ist nur in reinem Wasser vorhanden. Praktische Bedeutung kommt dieser Eigenschaft der Metalle kaum zu, dazu ist die Wirkung doch nicht intensiv genug.

Von größter praktischer Bedeutung für unsere Desinfektionsmaßnahmen ist die Wirkung bestimmter Metallsalze, vor allem des Sublimat (HgCl_2). Trotzdem auch die meisten anderen Quecksilberverbindungen bakterizide Eigenschaften haben, ist es gerechtfertigt, das Sublimat besonders eingehend zu behandeln. Die hervorragende Desinfektionswirkung des Sublimats war schon Pasteur bekannt, wurde aber bezüglich bestimmter Bakterienarten zuerst von R. Koch¹⁾ studiert. Er fand, daß Milzbrandsporen schon in einer Sublimatverdünnung 1 : 20000 in 10 Minuten abgetötet werden und daß eine Verdünnung 1 : 1000000 das Auskeimen der Sporen schon verhindert. Spätere Untersuchungen, vor allem von Geppert²⁾ und von Krönig und Paul³⁾ ließen aber dann erkennen, daß die bakterizide Kraft des Sublimats doch nicht so stark ist. Mit besonders feiner Methode arbeitend, fanden Ottolenghi⁴⁾ und übereinstimmend mit ihm Croner und Naumann⁵⁾ in einer 2,71%igen bzw. 0,13%igen Lösung nach 9- und 28tägiger Einwirkung noch lebende Mildbrandsporen. Auf vegetative Bakterienformen ist die Wirkung ganz erheblich schneller. Man kann erwarten, daß in 0,1%iger Sublimatlösung Cholera-, Typhus- und Colibazillen in spätestens 20 Minuten abgetötet sein werden, Staphylokokken sind auch in der Sublimatlösung widerstandsfähiger.

Das Sublimat hat in seiner Wirkung auf Bakterien eine Eigentümlichkeit, die man kennen muß, um ihm ganz gerecht werden zu können. Bei Berührung von Sublimat mit Eiweißsubstanzen, also auch mit Bakterienzellen bildet sich ein Niederschlag von Quecksilberalbuminat, der eine undurchlässige Hülle um das Protoplasma der abzutötenden Bakterien bilden kann. Da dieses Quecksilberalbuminat selbst keine Desinfektionswirkung ausübt, ist das so gut bewährte Sublimat ein unzuverlässiges Desinfektionsmittel, solange diese Eiweißfällung nicht ausgeschaltet ist. Diesem Mangel kann man nach Behrings⁶⁾ oder Lübbert und Schneiders⁷⁾ Vorschlag abhelfen, indem man dem Sublimat Kochsalz zusetzt. Durch den Kochsalzzusatz wird die übrigens reversible Quecksilber-Eiweißverbindung von vornherein verhindert. Dasselbe ist zu erreichen durch einen schwachen Säurezusatz, wie ihn Laplace⁸⁾ vorgeschlagen hat. Beide Zusätze sind bezüglich der Desinfektionswirkung des Sublimats nicht ganz indifferent. Steigender Kochsalz- oder Säurezusatz vermindert die desinfizierende Kraft. In der bei uns allgemein gebräuchlichen Anwendungsform des Sublimats ist die Wirkung auf die bakterizide Kraft jedoch nur gering.

Sublimat kommt bei uns zu Desinfektionszwecken in Gestalt der v. Angerer'schen Sublimatpastillen zu 1 oder 2 g in den Handel. Sie enthalten $\frac{1}{2}$ Gewichtsteil Kochsalz. Um Verwechslungen der an sich farblosen Lösungen mit anderen Flüssigkeiten zu vermeiden, erhalten die Pastillen einen Eosinzusatz, so daß die Lösung rötlich gefärbt ist. Zur üblichen Desinfektion werden in der Regel 1‰ ige Lösungen verwendet, also eine Pastille zu 2 g auf einen Liter Wasser. Die so hergestellte Sublimatlösung ist nicht lange haltbar, wenn sie unbedeckt an der Luft steht.

1) Über Desinfektion, 1881.

2) Dtsch. med. Wochenschr. 1891, S. 1065.

3) l. c.

4) Desinfektion 4, 1911.

5) Dtsch. med. Wochenschr. 1911, S. 1784.

6) Centralbl. f. Bakt., Bd. 3, 1888.

7) Ebenda.

8) Dtsch. med. Wochenschr. 1887.

Schon nach wenigen Tagen scheidet sich auf der Oberfläche eine feine Haut von metallischem Quecksilber ab. Sublimatlösungen sind auch in der Verdünnung 1 : 1000 giftig. Bei ihrer Verwendung zu Spülungen und als Kompressen auf größere Wundflächen können so erhebliche Mengen Quecksilber resorbiert werden, daß schwere, ja selbst tödliche Vergiftungen zustande kommen. Ein Nachteil der Sublimatlösung ist ihre Einwirkung auf Instrumente und andere Gegenstände aus blankem Metall.

Diesen Nachteil haben einige neuere Quecksilberpräparate nicht, die auch gleichzeitig die eiweißfällende Wirkung nicht besitzen. Unter diesen sind als praktisch bewährt vor allem zu nennen das Quecksilberoxycyanid, in den Handel gebracht von Merck-Darmstadt und von der Firma Pilvering unter der Bezeichnung „Pastilli hydrargyri oxycyanati“, die 1 Teil des Quecksilberoxycyanids und 1,3 Teile Kochsalz enthalten. Das unter dem Namen Sublamin von der Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering hergestellte Präparat ist eine Verbindung von Quecksilber mit Äthylendiamin. Auch dieses Präparat ist ungiftiger als Sublimat und greift Metalle nicht an. Die desinfektorische Wirksamkeit beider Präparate ist geringer als die des Sublimats und der Preis war vor dem Krieg höher. Wie er sich nach Friedensschluß stellen wird, ist jetzt noch nicht zu übersehen.

Schrauth und Schoeller¹⁾ haben in den letzten Jahren eine Gruppe von Desinfektionsmitteln in die Praxis eingeführt, die interessant sind, weil sie die ersten komplexen Quecksilberverbindungen von höherer Desinfektionskraft als das Sublimat darstellen. Sie prüften die Quecksilberbenzoesäure in Verbindung mit der Hydroxylgruppe, mit Chlor, Brom, Jod, Cyan, Veronal und anderen. Am wirksamsten erwies sich die Oxyquecksilberbenzoesäure. In neueren Untersuchungen haben sie²⁾ Quecksilber-o-chlorphenolnatrium und Dioxyquecksilberphenolnatrium als besonders geeignet zur Herstellung desinfizierender Seifen erkannt. Die von ihnen angegebenen Afridol- und Providolseifen haben sich bewährt. Sie werden als Hautdesinfektionsmittel noch zu erwähnen sein.

Die zurzeit für die Desinfektionspraxis wichtigsten Quecksilbersalze sind damit erwähnt. Von ähnlicher großer Wichtigkeit, wenn auch nicht für die allgemeine Desinfektionspraxis, so doch für bestimmte Gebiete, sind einige Silbersalze. Krönig und Paul³⁾ haben bereits eine große Zahl von Silbersalzen auf ihre Desinfektionskraft untersucht und dabei festgestellt, daß Silbernitrat und chlores saures Silber am wirksamsten sind. Milzbrandsporen waren in 60 Minuten vernichtet. Für die ärztliche Praxis haben sich besonders Silberpräparate bewährt, die auch eine gute Wirksamkeit in eiweißhaltigen Flüssigkeiten entfalten. Die meisten anorganischen Silbersalze waren hierfür weniger geeignet, weil sie entweder mit dem Eiweiß oder dem Kochsalz dieser Flüssigkeiten Niederschläge geben. Diese zu vermeiden sind organischen Silberverbindungen Schutzkolloide zugesetzt worden, die diese Ausfällungen verhindern sollen. Die gebräuchlichsten derartigen Präparate sind Albargin, Argonin, Protargol, Argentamin, Collargol, Lysargin und andere. Die Desinfektionswirkung dieser Silberverbindungen ist nach Gros⁴⁾ insofern abhängig von dem Silbergehalt, als die größte Menge Silber die größte Menge Bakterien vernichtet, unabhängig davon aber bleibt die Schnelligkeit der Wirkung. Nach Benario⁵⁾ tötet die 1%ige Protargollösung Staphylokokken in 20 Minuten, Colibazillen in 5—7 Minuten. Das Collargol hat starke antiseptische aber relativ

²⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 66, 1910.

³⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 82, 1916.

⁴⁾ l. c.

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1911, 1912.

⁵⁾ Dtsch. med. Wochenschr., Bd. 23, 1897, S. 82.

schwache bakterizide Eigenschaften. Praktisch angewendet werden die Silbersalze zur Behandlung der männlichen und weiblichen Gonorrhoe, zur Prophylaxe der Ophthamo-Blenorrhoe der Neugeborenen (nach Crédé) und wie das Collargol versuchsweise zur intravenösen Verabreichung bei Anwesenheit von Krankheits-erregern im strömenden Blut.

Unter den Salzen der Metalle ist noch die essigsäure Tonerde zu erwähnen, deren günstiger Einfluß auf Hauteiterungen bei längerem Kontakt in der ärztlichen Praxis reichlich verwertet wird. Leider ist das im Handel befindliche Präparat nicht gleichmäßig und nicht beständig, da nach einigem Stehen basisches Azetat ausgeschieden wird. Die Untersuchungen von Aufrecht haben ergeben, daß die 4%ige Lösung Typhusbazillen in 20 Minuten, Colibazillen in 10 Minuten, Streptokokken in 60 Minuten abtötet. Eine Erklärung für die häufig verblüffende Einwirkung des feuchten Verbandes mit essigs  urer Tonerde auf Eiterungen ist durch diese Befunde noch nicht gegeben. Denn Prüfungen der zur praktischen Verwendung kommenden Verdünnungen auf ihre desinfektorische Kraft und unter den Bedingungen der Praxis sind in letzter Zeit meines Wissens nicht vorgenommen worden.

Die Überführung der essigsäuren Tonerde in feste Form ist bisher nicht gelungen. Wird sie aber mit einem Überschuß von Essigsäure gekocht, dann entsteht ein Pulver, das nach Abfiltrieren, Waschen und Trocknen in Wasser löslich ist. Dieses Lenicet genannte Präparat hat im wesentlichen die Wirkung der essigsäuren Tonerde.

Lenicet ist ebenso wie die als Streupulver, Salbenbestandteile usw. empfohlenen Präparate Eston, Formeston und Subeston von Aufrecht¹⁾ geprüft worden. Danach ist Formeston am wirksamsten, denn es tötet in 1%iger Lösung Typhus- und Colibazillen nach 10 Minuten, Diphtheriebazillen nach 10 Minuten. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Blasius²⁾, der die Wirkung der ges  tigten Lösungen der Estonpr  parate prüfte.

6. Jodoform und Chloroform.

Das früher in der Medizin so außerordentlich reichlich und verbreitet angewendete Jodoform hat allerdings entwicklungshemmende Eigenschaften, aber ein Desinfektionsmittel im eigentlichen Sinn ist es nicht, wenn auch A. Ne   er³⁾ und Buchner⁴⁾ Cholera vibrios damit abtöten konnten. Der auffallende Gegensatz zwischen der schlechten Wirkung im Reagenzglas und der so häufig beobachteten günstigen Wirkung auf jauchige und eitrige Prozesse dürfte durch Behrings⁵⁾ Untersuchungen der Klärung nahegebracht sein. Das Jodoform wird nämlich bei Berührung mit faulenden Stoffen unter Jodabspaltung zerlegt. Diese Jodabspaltung tritt nach Schmidt⁶⁾ auch ein, wenn Jodoform mit den normalen Gewebss  ften in Berührung kommt. Heile⁷⁾ hat versucht, die wirksame Jodverbindung, die hierbei entsteht, zu isolieren und glaubt sie in dem Dijodacetyliden gefunden zu haben, einer Verbindung, die noch höheren desinfektorischen Wert hat als das Sublimat. Derselbe Körper ist auch für die Vergiftungen durch Jodoform verantwortlich zu machen.

¹⁾ l. c.

²⁾ Hyg. Rundschau, Bd. 18, 1908.

³⁾ Virchows Archiv, Bd. 110, 1887.

⁴⁾ Münch. med. Wochenschr. 1887.

⁵⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1887.

⁶⁾ Centralbl. f. Bakt. Ref., Bd. 31, 1902.

⁷⁾ Arch. f. klin. Chir., Bd. 71, 1903.

Um die Giftwirkung des Jodoforms zu umgehen und gleichzeitig den vielen Menschen unerträglichen Geruch zu vermeiden, sind mehrere Präparate hergestellt worden, so „Jodoformin“ und „Jodoformal“, die aber in Lösungen wieder durch Zerfall in ihre Komponenten den Jodoformgeruch haben und das „Novojodin“, das im Gewebe Jod und Formaldehyd abspaltet. Als weitere Ersatzmittel für das Jodoform sind noch zu nennen das „Aristol“ und „Euophen“, die sich in vitro ähnlich wie Jodoform verhalten und bei der praktischen Anwendung bewährt sind. Weitere Literaturangaben über Jodoformersatzmittel siehe Handbuch der path. Mikroorganismen Kolle und Wassermann, 11. Aufl., Bd. 3, S. 482.

Chloroform tötet die Wuchsformen der Bakterien ziemlich schnell ab. Chloroform-gesättigtes Wasser tötet Choleravibrionen in 1 Minute. Kirchner¹⁾ erwies die antiseptischen Eigenschaften des Chloroforms, das sich daher gut zur Konservierung von Blutserum u. dgl. eignet. Die desinfizierende Wirkung des Chloroforms tritt nur bei Anwesenheit von Wasser in Erscheinung.

7. Alkohol.

Es ist eine immerhin erstaunliche Tatsache, daß bis in die allerneueste Zeit hinein die desinfektorische Kraft des Alkohols keine endgültige Aufklärung gefunden hat. Um so erstaunlicher, als doch schon seit etwa 1888 der Alkohol als Desinfektionsmittel in die ärztliche Praxis eingeführt worden ist. Es ist Fürbringers Verdienst, die Alkoholdesinfektion der Hand des Operators empfohlen und damit die Frage der Alkoholdesinfektion erst ins Rollen gebracht zu haben. Seitdem geht die Erörterung darüber weiter und scheint erst in jüngster Zeit durch die exakten Versuche Neufelds und seiner Schüler in einem dem Alkohol günstigen Sinne gelöst zu sein.

Kurz nach Fürbringer²⁾ hat Ahlfeld³⁾ die Heißwasser-Alkoholwaschung ohne nachfolgende Verwendung eines Desinfektionsmittels eingeführt und erwiesen, daß die hochprozentigen Alkohollösungen gute bakterizide Wirkung haben. Gottstein⁴⁾ konnte sich über den Alkohol als Desinfektionsmittel nicht so günstig aussprechen.

Eine gewisse Unklarheit kam in die Frage der Alkoholdesinfektion durch die Untersuchungen Epsteins⁵⁾. Er stellte fest, daß der absolute Alkohol keine desinfizierenden Eigenschaften hat, daß er insbesondere ohne Einwirkung auf Sporen ist. Dagegen sind die Alkoholverdünnungen bakterizid, am stärksten nach Epstein der 50%ige Alkohol. Die Ansichten über die wirksamste Alkoholverdünnung decken sich nicht ganz. So fand Beyer⁶⁾ den 70%igen Alkohol am wirksamsten.

Spätere Untersucher, so Schumburg⁷⁾ und Süpfle⁸⁾ konnten dann feststellen, daß es bei der Alkoholdesinfektion von großem Einfluß ist, ob die Bakterien in trockenem oder feuchtem Zustand behandelt werden. Die hochprozentigen Alkoholverdünnungen wirken danach auf trockene Bakterien schlecht, auf feuchte auch stark ein. Man nimmt als Grund für diese Erscheinung an, daß die Bakterienmembran unter der Einwirkung fast wasserfreien Alkohols schrumpft und dadurch dem Protoplasma der Bakterienzelle einen Schutz verschafft. Bei Anwesenheit

¹⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 8.

²⁾ Wiesbaden 1888. Untersuchungen und Vorschriften über die Desinfektion der Hand des Arztes.

³⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1895, S. 851. — Zeitschr. f. Geb. u. Gynäk. 1914, Bd. 75.

⁴⁾ Beitr. z. klin. Chir. 1899, S. 129.

⁵⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 24, 1897.

⁶⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 70, 1911.

⁷⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1912, S. 403.

⁸⁾ Münch. med. Wochenschr. 1914, S. 2017.

von Wasser jedoch wird die Membran für den Alkohol durchlässig, so daß er seine schädliche Wirkung auf das Protoplasma zu äußern vermag. Nach Neufelds¹⁾ Untersuchungen ist ein nennenswerter Unterschied in der Wirkung auf feuchte Bakterien zwischen 75% und 96% Alkohol nicht vorhanden. Derartige Alkoholkonzentrationen kommen in ihrer Desinfektionswirkung gleich nach dem 0,1%igen Sublimat.

Croners Anschauung, daß der Alkohol als Desinfektionsmittel zweiten Ranges zu bezeichnen ist, bedarf danach doch einer gewissen Einschränkung. Gerade bei der kosmetischen Desinfektion verdient der Alkohol wegen seiner Wirksamkeit bei gleichzeitiger Ungiftigkeit und bequemer Anwendungsweise an hervorragender Stelle genannt zu werden.

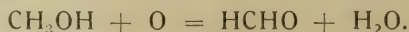
Eine weitere Eigenschaft des Alkohols verdient erwähnt zu werden, nämlich die Verbesserung der Desinfektionswirkung anderer Mittel durch Alkoholzusatz. Nach Krönig und Paul²⁾ werden wäßrige Silbernitrat- und Sublimatlösungen durch Alkohol verstärkt, Engels³⁾ fand die gleiche Wirkung auf 0,2%iger Sublamin-, 2%iger Lysoform- und 2%iger Bazillolllösung. Auch Seifenlösungen werden durch Alkohol sehr verstärkt, jedoch ist der 20—30%ige Alkoholgehalt des käuflichen Seifenspiritus für Desinfektionszwecke zu gering.

1910 wurde durch Selter⁴⁾ unter dem Namen Festalkol ein Alkohol-Seifenpräparat von 86%igem Alkoholgehalt in die Desinfektionspraxis eingeführt. Dieses Präparat ist zwar nicht ganz so wirksam als der flüssige Alkohol, hat aber nach den Versuchen von Laubenheimer⁵⁾, Süpfle⁶⁾, Huntemüller und Eckardt⁷⁾ gute Wirkung. Wegen der bequemen Anwendungsweise ist Festalkol zu empfehlen. Im Laufe der Kriegsjahre vom Markte verschwunden, wird es wohl, wenn die Seifenfabrikation erst wieder in Gang kommt, auch wieder zur Verfügung stehen.

Die Wirkung von Festalkol ist zwar nach Laubenheimer nicht so günstig wie die des flüssigen Alkohols, erscheint aber trotzdem brauchbar. Huntemüller und Eckardt fanden außer Festalkol besonders wirksam einen 75%igen Ricinol-Seifenspiritus.

8. Formaldehyd und seine Abkömmlinge.

Unter den bisher untersuchten Aldehyden hat sich allein der Formaldehyd als Desinfektionsmittel bewährt. Er entsteht aus dem Methylalkohol nach folgender Formel:



Zuerst dargestellt wurde der Formaldehyd 1868 von A. W. von Hoffmann. Er ist bekannt und käuflich vor allem in Gestalt der etwa 35 Gewichtsprozent oder 40 Volumprozent enthaltenden Lösung, die auch häufig als Formalin bezeichnet wird. Die charakteristische Eigenschaft des Formaldehyds ist der stechende Geruch, der schon in schwachen Lösungen deutlich ist und auf die Nasenschleimhaut bei langer Beschäftigung mit dem Formaldehyd recht unangenehme Wirkungen haben kann.

Bleibt die Formaldehydlösung längere Zeit stehen oder wird sie durch Verdunsten eingeengt, dann fällt ein weißes Pulver aus, das Paraform. Aus diesem

¹⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1918, Nr. 124.

²⁾ l. c.

³⁾ Centralbl. f. Bakt., Bd. 33, 1903.

⁴⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1910, S. 1365.

⁵⁾ Hyg. Rundschau 1914, S. 511.

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1914, S. 1508.

lassen sich ebenso wie aus der Formaldehydlösung durch Erhitzen die für die Zimmerdesinfektion wichtigen Formaldehyddämpfe entwickeln. Zu beachten ist aber, daß aus dem Paraform nur bei Anwesenheit von Wasserdampf Formaldehyd entwickelt werden kann. Die trockene Erhitzung des Paraform führt zwar zur Vergasung, ergibt aber nicht das desinfektorisch wertvolle Formaldehyd.

Formaldehyd läßt sich in wäßriger Lösung durch Ammoniak unwirksam machen. Es entsteht so eine weiße feste Verbindung, das Hexamethylenetetramin. Diese Tatsache ist für die Desinfektionspraxis von Wichtigkeit, denn ebenso wie z. B. Sublimat durch Schwefelammonium abgestumpft werden kann, läßt sich die Formaldehydwirkung durch Ammoniak jederzeit unterbrechen.

Die Desinfektionswirkung des Formaldehyds ist relativ spät erkannt worden. Slater und Rideal fanden in 2,5%igem Formalin gelbe Staphylokokken in 50—60 Minuten, Choleravibrionen in weniger als 15 Minuten abgetötet. Milzbrandsporen werden in 12—15% iger Formalinlösung nach Pottévin¹⁾ und nach Krönig und Paul²⁾ erst in etwa 1½ Stunden abgetötet, und zwar bei Zimmertemperatur. Temperaturerhöhung führt zu einer Steigerung der Desinfektionswirkung, aber doch nicht derart, daß eine für chirurgische Zwecke brauchbare Schnelldesinfektion zu erzielen wäre. Vanderlinden und de Buck³⁾ konnten durch auf 38° erwärmte 10%ige Formalinlösungen nicht innerhalb 5 Minuten Sterilität erreichen. Interessant sind die Beobachtungen von Hammer und Feitler⁴⁾ über das Verhalten der Milzbrandbazillen gegenüber dem Formaldehyd. Sporenfreie Bazillen fanden sie in 1%igem Formalin schon nach 1 Minute abgetötet. Dagegen widerstanden ihre Sporen der gleichen Lösung etwa 2 Stunden, wurden aber in 10—20%iger Lösung nach 10 Minuten vernichtet. Man beachte die Verschiedenheit bezüglich der Abtötung von Milzbrandsporen in den Versuchen von Hammer und Feitler und von Krönig und Paul. Die Mehrzahl der pathogenen Bakterien geht nach Walter¹⁾ in 1%iger Formalinlösung innerhalb 1 Stunde zugrunde.

Zeigt sich der Formaldehyd bezüglich seiner bakteriziden Eigenschaften gemessen an dem Sublimat als immerhin starkes, aber nicht hochwertiges Desinfektionsmittel, so muß seine antiseptische Kraft als hervorragend bezeichnet werden. Diese zuerst von Buchner und Segall²⁾ entdeckt, ist nach Trillat³⁾ selbst in eiweißhaltigen Flüssigkeiten schon in einer Verdünnung 1 : 50000 merklich. Völlige Entwicklungshemmung bei 1 : 20000 sicher beobachtet. In welcher Form sich diese starke Entwicklungshemmung für kosmetische Zwecke nutzbar machen ließe, ist bisher noch nicht untersucht. Doch könnte ich mir die Wirkung von Dauerverbänden mit sehr schwachen Formalinlösungen bei infektiösen Hautprozessen günstig denken.

Der große Vorteil des Formaldehyds ist seine relative Ungiftigkeit. In den gebräuchlichen Verdünnungen ist von Giftigkeit kaum die Rede. Bei den höheren Konzentrationen ist der stechende Geruch wohl das beste Mittel zur Verhinderung von Unfällen.

Bemerkenswert erscheint die Formaldehydlösung auch wegen ihrer großen Giftigkeit für tierische Parasiten, wie z. B. Kopfläuse und anderes Ungeziefer

¹⁾ Ann. Past. 1894.

²⁾ l. c.

³⁾ Arch. méd. expér. 1895, T. 7.

⁴⁾ Centralbl. f. Bakt. 1898, Bd. 24.

⁵⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 21, 1896.

⁶⁾ Münch. med. Wochenschr. 1889.

⁷⁾ Compt. rend. Ac. Soc., T. 114.

wie Flöhe, Wanzen, Fliegen. Es ist zu erwarten, daß von dieser Eigenschaft reichlicher Gebrauch gemacht werden wird.

Der stechende Geruch hat der Verwendung des Formaldehyds als Desinfektionsmittel in der Hand des Laien, wozu es sehr gut geeignet wäre, ziemliche Hindernisse in den Weg gelegt. Es sind deshalb die verschiedensten Wege beschritten worden, um diesen Mangel abzustellen und gleichzeitig die bakteriziden Eigenschaften des Formaldehyds zu schonen. Die weiteste Verbreitung unter den so erzielten Präparaten dürfte das Lysoform haben, welches aus 18—20%igem Formalin und einer gesättigten alkoholischen Kaliseife besteht. Um den Formalingeruch zu verdecken, ist eine geringe Menge eines ätherischen Öles zugesetzt. Die Abtötungsergebnisse mit Lysoform sind nach Pfuhl¹⁾ und nach Symanski²⁾ recht günstig. Der letztere fand die 3- und 5%ige Lysoformlösung sogar stärker wirksam als die gleichstarke Lysollösung. Dagegen fanden Neufeld³⁾ und seine Mitarbeiter die 3%ige Lysoformlösung für die Zwecke der Händedesinfektion ungenügend.

Ein ähnliches Präparat „Formisol“ hat ungefähr die gleichen Eigenschaften wie das Lysoform. Nur ist der Formaldehydgeruch nicht so gut verdeckt.

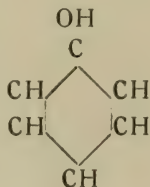
In neuerer Zeit, d. h. einige Jahre vor Kriegsausbruch, ist ein Präparat „Morbicid“ in den Handel gekommen, das nach den Untersuchungen im Medizinalamt der Stadt Berlin eine Kaliharzseifenlösung mit etwa 11,2%igem Formaldehydgehalt darstellt. Nach Seligmann⁴⁾ zeigt dies Präparat wie alle Formaldehydpräparate ziemlich kräftige Wirkung auf Milzbrandsporen und verhältnismäßig geringere Wirkung auf Staphylokokken. Die 5%ige Morbicidlösung fand Seligmann ungefähr gleich wirksam mit der 20%igen Lysoformlösung. Morbicid hat den Nachteil, daß der Formaldehydgeruch nicht verdeckt ist.

Von anderen Formaldehydpräparaten seien noch als brauchbar erwähnt die Formaldehydseife „Septoforma“, das Antiseptikum „Baktoform“ und die feste Formaldehydseife „Festoform“.

Das Präparat „Formobas“ soll infolge seines Boraxgehaltes geruchlos sein und nicht der Oxydation und Polymerisation anheimfallen. Prüfungen des Mittels durch Xylander⁵⁾ und Kutscher⁶⁾ haben keine günstigen Resultate gehabt.

Phenol, Kresol und ihre Abkömmlinge.

Das Phenol leitet sich her von dem Benzol. Seine chemische Konstitution ergibt sich dadurch, daß ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch eine Hydroxylgruppe ersetzt ist, also



Entdeckt und mit dem Namen Karbolsäure bezeichnet wurde das Phenol durch Runge 1834. Als Quelle für die Herstellung der Karbolsäure steht uns der Steinkohlenteer zur Verfügung. Die Karbolsäure ist als Desinfektionsmittel in die

¹⁾ Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt 1907, Bd. 26.

²⁾ Desinfektion 1910, Bd. 3.

³⁾ Hyg. Rundschau 1902, Bd. 12.

⁴⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 37, 1901.

⁵⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1918, Nr. 24.

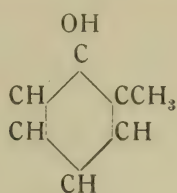
⁶⁾ Desinfektion 1908, Bd. 1.

Praxis eingeführt durch Lemaire und Lister¹⁾. Es ist bekannt, daß zur Zeit der „antiseptischen“ Operationsmethode ein Karbolsäuresprühregen in dem Operationszimmer verwendet wurde. Ebenso bekannt ist die Tatsache, daß die Lister-sche antiseptische Methode zu einem starken Rückgang der Wundinfektionen bei der Operation geführt hat. Aber trotz der guten antiseptischen Erfolge hat sich der wesentliche Nachteil der Karbolsäure, ihre Giftigkeit schon damals gezeigt. Ein erheblicher Teil der viel in Operationszimmern tätigen Ärzte erlitt Karbolsäurevergiftungen, deren charakteristisches Symptom die Grünfärbung des Harnes durch zerstörten Blutfarbstoff ist.

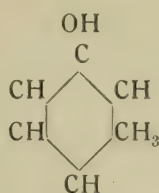
Als Desinfektionsmittel ist die Karbolsäure bis in die neuere Zeit weit verbreitet gewesen und verdient ihren Ruf durch die Zuverlässigkeit ihrer Wirkung und durch die Tatsache, daß sie gegenüber den meisten Bakterienarten und selbst in eiweißreichen Medien gleichmäßig wirkt. Behring²⁾ fand, daß alle Bakterienarten mit Ausnahme der Staphylokokken in 1,5—2%iger Karbolsäure nach 1 Minute abgetötet sind. Um Staphylokokken sicher abzutöten, sind jedoch 3—5%ige Lösungen erforderlich. Krönig und Paul³⁾ stellten fest, daß Milzbrandsporen in 4—5%igen Lösungen nach 24 Stunden noch nicht abgetötet waren. Nicht so günstige Ergebnisse mit angetrockneten Staphylokokken, wie sie Schneider⁴⁾ mit aufgeschwemmten Staphylokokken erzielt hatte, fand Laubenheimer⁵⁾. Die Kokken waren erst nach 80—90 Minuten in 1—1,5%igen Lösungen abgetötet.

Die Verwendung der Karbolsäure in der Desinfektionspraxis ist in neuester Zeit eingeschränkt worden, weil einerseits die Giftigkeit zu gelegentlich üblen Unfällen führte und andererseits Präparate von ähnlicher chemischer Konstitution geprüft worden sind, die geringere Giftigkeit mit höherer bakterizider Fähigkeit verbinden. Es sind dies die Kresole.

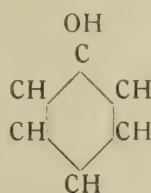
Kresol ist ein Benzolabkömmling, der sich von dem Phenol dadurch unterscheidet, daß ein weiteres Kernwasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Je nach der Stellung, welche die Methylgruppe zu der Hydroxylgruppe einnimmt, unterscheidet man die drei verschiedenen Kresole:



Orthokresol



Metakresol



Parakresol

Sind aus dem Teeröl die Karbolsäure und die Kohlenwasserstoffe abgeschieden, so bleiben die Kresole zurück, die aber meistens als „rohe Karbolsäure“ bezeichnet werden. Alle drei Kresole haben starke desinfizierende Kraft, am meisten nach den Untersuchungen zahlreicher Autoren das Metakresol, dann Parakresol und Orthokresol. Als Trikresol kommt durch die Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering ein wasserlösliches Kresolgemisch in den Handel, welchem das Naphthalin entzogen ist. Über die bakterizide Kraft des wasserlöslichen Kresolanteiles hat Gruber⁶⁾

¹⁾ Zit. nach Croner.

²⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 9, 1890.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Hyg. Centralbl. 1908, 4.

⁵⁾ Phenol und seine Derivate. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1909.

⁶⁾ Arch. f. Hyg. 1893, Bd. 17.

Untersuchungen angestellt und festgestellt, daß durch eine 1½ %ige Lösung gewöhnlichen Teerölkresols genügende keimtötende Kraft entfaltet wird. Nach Hammer¹⁾ hat das Trikresol Schering in Verdünnungen von etwa 1 % ungefähr doppelt so starke Desinfektionskraft wie die Karbolsäure gleicher Konzentration.

Das Kresolgemisch in Verbindung gebracht mit gleichen Volumteilen Schwefelsäure nach dem Vorgehen von Laplace²⁾ und C. Fränkel³⁾ ergibt eine sirupartige Flüssigkeit von hohem Desinfektionswert. Schneider⁴⁾ hat die bei dieser „Aufschließung“ vorgehenden Umwandlungen näher studiert, deren Schilderung hier zu weit führen würde. Vorwiegend entstehen Kresylschwefelsäuren mit starken und Kresylsulfosäuren mit schwächeren bakteriziden Eigenschaften. Die Kresol-schwefelsäure kommt vorwiegend für grobe Desinfektion in Betracht, leistet aber hier recht gute Dienste.

Von erheblicher Bedeutung für die Desinfektionspraxis sind zwei Gruppen von Präparaten, deren bekannteste und verbreitetste Typen die Kresolseifenlösung und das Lysol einerseits und das Kreolin andererseits darstellen. Die beiden Gruppen unterscheiden sich abgesehen von den bakteriziden Eigenschaften, daß Kresolseifenlösung und Lysol sich im Wasser klar lösen und erst allmählich ausfallen, daß aber das Kreolin von vornherein milchige Emulsionen gibt.

Die Kresolseifenlösung — Liquor cresoli saponatus — des Deutschen Arzneibuches ist nach den Untersuchungen mehrerer Autoren ein nicht immer gleichmäßiges Präparat und an desinfizierender Kraft dem Lysol nachstehend. Dagegen ist dieses konstant in seiner Zusammensetzung, aber ziemlich hoch im Preis. Als Präparat für die Desinfektionspraxis, zumal für die Desinfektion am Krankenbett hat sich die Kresolseifenlösung gut bewährt. Über die Wirkung der Kresolseifenlösung hat besonders Schneider⁵⁾ Erfahrungen gesammelt. Beim Vergleich mehrerer solcher Präparate sah er Staphylokokken in 1 %igen Lösungen in spätestens 6 Minuten abgetötet. Das Lysol war aber in seinen Versuchen regelmäßig etwas wirksamer. So starben Staphylokokkenaufschwemmungen in ¾ %iger Lysollösung nach 12 Minuten, während mehrere Kresolseifenlösungen erst nach 24 Minuten alle Keime abgetötet hatten. Ähnliche Ergebnisse hatte auch Wolf⁶⁾. Typhusbouillonkulturen wurden durch ½ %ige Lysollösung nach 40 Minuten abgetötet, während aber bei einer zum Vergleich herangezogenen gleich starken Kresolseifenlösung dasselbe Ergebnis erst nach 80 Minuten und bei einem weiteren Präparat sogar erst nach 120 Minuten erreicht wurde. Dagegen tötete die 1 %ige Lösung sämtlicher untersuchter Präparate nach 1 Minute die Typhuskultur völlig ab. Gegenüber dem Kresol hat das Kreolin eine geringere Bedeutung. Seine Desinfektionskraft wird sehr verschieden bewertet, was wahrscheinlich auf die Ungleichmäßigkeit der einzelnen Präparate zurückzuführen ist. Behring⁷⁾ schätzte den Desinfektionswert von Karbolsäure, Kresol, und Kreolin nach seinen Versuchen mit Bouillonkulturen wie 1 : 3,5 : 10. Allerdings fand er bereits eine starke Abnahme der Desinfektionskraft in eiweißreichen Flüssigkeiten. In Serum war sie 50mal geringer als in Bouillon. Kreolinpräparate sind in Deutschland in letzter Zeit nicht im Handel erschienen, dagegen machte vor ungefähr 10 Jahren das englische Izal viel von sich reden. Da es sich in hartem Wasser gut löst, ist es gelegentlich vorteil-

1) Arch. f. Hyg. 1894, Bd. 21.

2) Dtsch. med. Wochenschr. 1888.

3) Zeitschr. f. Hyg. 1889, Bd. 6.

4) Zeitschr. f. Hyg. 1906, Bd. 53.

5) Zeitschr. f. Med.-Beamte 1908, S. 53.

6) Med. Klinik 1908, S. 912.

7) Dtsch. militärärztl. Zeitschr., Bd. 17, 1888.

haft. Nach den Untersuchungen von Brühl¹⁾, Krüger²⁾, Croner und Saisawa³⁾ übertrifft es an Wirksamkeit die Kresolseifenlösung.

Dem Lysol ähnlich sind eine ganze Anzahl Präparate, deren Namen ich nach Gotschlich⁴⁾ anführe: „Sapokresol“, „Sapokarbol“, „Kresapol“, „Bacillol“, „Paralysol“, „Ennan“, „Metakalin“, „Kresol-Raschig“. Eine Kombination von Trikresol und Äthylendiamin hat sich als sehr wirksames Desinfiziens erwiesen. Dieses „Kresamin“ tötet Milzbrandsporen in 2%iger Lösung nach 2 Tagen (Schäffer⁵⁾, Eckstein⁶⁾). Da die in ihm enthaltene organische Base starke eiweißlösende Kraft hat, könnte dieses Präparat für die Zwecke der Hautdesinfektion von Vorteil sein. Dahingehende Versuche sind anscheinend noch nicht gemacht.

Das von Hueppe⁷⁾ und Hammer⁸⁾ vorgeschlagene „Solvol“ besteht aus einer Mischung von rohem Kresol, das alle drei Kresole enthält, mit kreolinsaurem Natrium. Dieses Präparat ist neutral und frei von Pyridinen und Kohlenwasserstoffen. Der bakteriziden Kraft nach steht es dem Lysol recht nahe, ohne es jedoch zu erreichen.

Schließlich sind noch zu erwähnen die „Saprole“, deren besonderer Vorzug in gleichzeitiger Desodorisation und Desinfektion besteht. Sie sind für längere Einwirkungsdauer gedacht und haben sich bei der Desinfektion von Fäkalien-gruben gut bewährt.

Bekanntlich hat der Seifenmangel während des Krieges zu einer sehr peinlichen Knappheit an Kresolseifenlösung und Lysol geführt. Um diese nach Möglichkeit zu beheben, sind einige Präparate entstanden, die in den Zeiten der Not gute Dienste geleistet haben und wohl auch noch längere Zeit in der Desinfektionspraxis eine Rolle spielen werden.

Über den Desinfektionswert einiger dieser Mittel haben die Untersuchungen von Neufeld und Schieman⁹⁾ Aufklärung gebracht. Sie untersuchten „Kresolseifenersatz“ und „Betalsol“ der Firma Schülke und Mayer, die auch das Lysol herstellt, das „Kresolinkresol“ Merck, das „Phenolut“ der chemischen Fabrik Elkan und als seifenhaltiges Mittel die „Kremulsion“ Nördlinger. Die beiden ersten Präparate enthalten ziemlich gleichmäßig 50% Kresol, Phenolut 40%. „Kremulsion“ entspricht dem Kreolin.

Die Abtötungsversuche beschränkten sich nicht nur auf die Prüfung der desinfizierenden Kraft im Reagenzglas, sondern es wurden auch Händedesinfektionsversuche angestellt und die Wirkung auf Stoffproben festgestellt. Das Ergebnis dieser Versuche war, daß das seifenfreie „Betalsol“ sowie „Kresolseifenersatz“ der Wirkung des Lysols am nächsten kamen. Sehr nahe kam in der Wirkung dem Lysol auch das Präparat „Kremulsion“. Dagegen hatten „Phenolut“ und „Kresotinkresol“ erheblich schwächere Wirkung. Bei dem „Phenolut“ ergab sich weiterhin die Schwierigkeit, daß es kein homogenes Präparat ist, sondern sich beim Stehen in leichtflüssigere und zähere Bestandteile scheidet. Es ist daher sogar im Laboratorium schwer, gleichmäßige Lösungen dieses Mittels herzustellen. In der Praxis dürften diese Schwierigkeiten noch größer sein. Kresotinkresol ist ebenfalls in

¹⁾ Hyg. Rundschau 20, 1910.

²⁾ Desinfektion 3, 1910.

³⁾ Desinfektion 4, 1910.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 16.

⁶⁾ Therap. Monatshefte, Bd. 12, 1898.

⁷⁾ Berl. klin. Wochenschr. 28, 1891.

⁸⁾ Arch. f. Hyg. 14 1892.

⁹⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 85.

Lösung nicht beständig. Nach einigem Stehen scheiden sich zähe, braune Tropfen ab, die fest am Boden des Gefäßes haften.

Um mit den erwähnten Ersatzmitteln eine einwandfreie Wirkung bei der Keimabtötung zu erzielen, müssen sie in 5%iger Lösung angewendet werden. Für die Händedesinfektion scheiden sie damit eigentlich praktisch aus, denn in dieser Konzentration reizen sie die Haut bereits beträchtlich. Das Lysol weist diesen Mangel nicht auf, wohl wegen seines Seifengehaltes, der die Kresolwirkung auf die Haut abmildert.

Zu ähnlichen Ergebnissen über die Wirkung des Präparates „Kremulsion“ gelangte Kutscher, nach dessen Versuchsergebnissen eine 1%ige Kremulsion-aufschwemmung der 2,5%igen Kresolseifenlösung gleichwertig ist.

Bei sämtlichen aus der Kresolreihe stammenden Desinfektionsmitteln ist der penetrante, lang anhaltende Geruch besonders störend empfunden worden. Er hat dazu geführt, daß diese wirksamen Desinfektionsmittel zur Händedesinfektion nur wenig verwendet werden und auch bei der fortlaufenden Desinfektion am Krankenbett häufig als den Patienten belästigend aus dem Krankenzimmer verbannt werden. Die Bestrebungen sind daher verständlich, zu Kresolpräparaten zu gelangen, die die Wirksamkeit mindestens des Lysols haben, aber dabei nicht oder wenig riechen. Wir haben einige derartige Mittel jetzt zur Hand, als deren empfehlenswerteste hier das „Phobrol“ und das „Grotan“ erwähnt werden mögen. Nach Süpfle¹⁾ entspricht eine 0,4%ige Grotanlösung einer 2%igen Lysollösung und tötet Staphylokokken in 1—3 Minuten ab. Von ähnlicher guter Wirkung, geprüft an Auswurf Schwindsüchtiger, ist nach Kirstein²⁾ das Phobrol. Schottelius³⁾ rühmt dem Phobrol und Grotan besonders nach, daß sie fast geruchlos und relativ ungiftig sind. Einer ausgedehnten Verwendung dieser Präparate steht allerdings ihr hoher Preis entgegen.

Von den in feste Form übergeführten Kresolpräparaten ist hauptsächlich das Phenostal geprüft worden. Nach Moldovan⁴⁾ tötete die aus Tabletten hergestellte 0,5%ige Phenostallösung Choleravibrionen in Bouillonaufschwemmung nach 5 Minuten ab.

Unter den höheren Homologen des Phenols finden sich eine Anzahl desinfizierender Substanzen, die besonders Laubenheimer⁵⁾ eingehend studiert hat. Er fand, daß z. B. die an Granaten angetrockneten Staphylokokken von 1% Phenol nach 90 Minuten abgetötet waren, in 1%igem Propylphenol jedoch schon nach 3 Minuten, in 1%igem Isopropylphenol in rizinolsaurem Kali gelöst nach 12 Minuten. Fast ebenso wirksam waren die Lösungen von Isobuthylphenol und Amylphenol in rizinolsaurem Kali.

Unter den Xylenolen, die in dioxystearinsurem Kali gelöst wurden, fand sich das o-Xylenol von hervorragender Wirksamkeit, es tötete Staphylokokken in 1%iger Lösung schon nach 30 Sekunden ab. Dagegen war die Wirkung auf Milzbrandsporen sehr gering.

Als „halbspezifische Desinfektionsmittel“ bezeichnet Bechhold⁶⁾ eine Gruppe von Halogen-naphtholen, die eine ganz besonders starke Desinfektionswirkung auf bestimmte Bakterienarten haben, andere Bakterien dagegen geringer beeinflussen als die gebräuchlichen Desinfektionsmittel. Gegen Staphylokokken, Streptokokken

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1914, S. 2017; 1917, S. 35.

²⁾ Veröffentlichungen a. d. Gebiete der Medizinalverwaltung, 1917.

³⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1915, S. 153.

⁴⁾ Desinfektion, Bd. 2, 1909.

⁵⁾ Habilitationsschrift. Gießen 1909.

⁶⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 64, 1909.

und Diphtheriebazillen ist besonders die Wirkung des Tribrom- β -Naphthol gerichtet. Tetrabrom-p-Biphenol und Tribrombikresol sind ebenfalls von kräftiger Wirkung gegen Staphylokokken, dagegen wirken sie auf *Bact. coli* weniger als Lysol. Es sind von der Chem. Fabrik Ladenburg (Baden) Bromnaphtholpräparate als Desinfektionsmittel in den Handel gebracht worden.

C. Über die Anwendung der Desinfektionsmittel in der Kosmetik.

Da sich die Kosmetik vorwiegend mit der Beeinflussung der Hautdecke beschäftigt, ist zu untersuchen, in welcher Weise desinfektorische Erfolge auf der Hautdecke zu erreichen sind und welche Mittel sich hierzu am besten eignen.

Die Frage der Hautdesinfektion hat in Gestalt der Händedesinfektion schon zu außerordentlich umfangreichen Versuchen und Erörterungen Anlaß gegeben. Die Ergebnisse können fast ohne Einschränkung auf das kosmetische Gebiet übertragen werden. Die Haut verfügt über einen eigenartigen anatomischen Bau, der seinerseits für den Erfolg jeder Desinfektionsmaßnahme von entscheidender Bedeutung sein muß.

Die Haut wird durchbrochen durch Haare, Schweißdrüsen und Talgdrüsen. Jeder derartige Durchbruch verursacht die Entstehung eines Hohlraumes, der verschieden tief in die Haut eindringt und verschieden große Verbindung mit der Hautoberfläche hat. Alle diese Hohlräume an Haaren und die Drüsenausführungsgänge enthalten bei dem gesunden Menschen normalerweise Massen von Bakterien. In der Mehrzahl sind es harmlose Saprophyten, die sich in diesen Schlupfwinkeln aufhalten, Sarzinen und weiße, die Gelatine nicht verflüssigende Staphylokokken. Dementsprechend finden sich auf der Haut des gesunden Menschen auch keine Anzeichen, die überhaupt auf die Anwesenheit von Bakterien schließen lassen. Es können aber auch echte Eitererreger in der Haut vorhanden sein, die nicht zu einer Infektion Anlaß geben, weil sie sich in einer momentanen Ruhelage, also fast im Zustand der Isolierung gegenüber dem Körpergewebe befinden. Irgendeine äußere Gewalt, eine Veränderung im Ernährungszustand der Haut, verschiedene Spannung oder Feuchtigkeit der Haut können den Anlaß abgeben zu einer Mobilisierung der pathogenen Bakterien und damit zur Infektion. So kann das Scheuern der Nackenhaut durch den Stehkragenrand zur Entwicklung eines Furunkels Anlaß geben. Es ist durchaus nicht notwendig, daß der Stehkragen mit pyogenen Bakterien infiziert war. Diese können in einem Drüsenausführungsgang unschädlich anwesend gewesen sein, bis der Kragenrand zu einer lokalen Hautreizung und zu einer Entwicklung der „schlummernden“ Keime Anlaß gab. Oder aber der oberflächliche Schnitt für die Pockenschutzimpfung trifft auf ein Depot von Eitererregern, die schon lange Zeit abgekapselt und unschädlich in einem verödeten Drüsenausführungsgang lagen. Dann entwickelt sich, wie es tatsächlich in ganz seltenen Fällen beobachtet wird, eine Infektion der Impfstelle, für die weder der impfende Arzt noch der Impfstoff verantwortlich gemacht werden kann. Auf ähnliche Verhältnisse dürfte es auch zurückzuführen sein, wenn ein Stich mit einer Stecknadel in einem Fall zu einer Phlegmone oder septischen Erkrankung führt, in tausenden von Fällen aber reaktionslos verheilt.

Bei der Besprechung der Hautdesinfektion haben wir also die Frage nach der Entfernung der oberflächlichen und der tiefsitzenden Bakterien zu trennen.

Wie sich aus den bisher mitgeteilten Tatsachen ergibt, hat jede Haut ihre Bakterien. Verschieden aber ist ihre Zahl und Abtötbarkeit je nach dem Körperteil. Während sich die Haut auf Brust und Bauch z. B. ziemlich leicht von Bakterien befreien läßt, bietet die Haut der Handflächen viel größere Schwierigkeiten. Hier

führen die stark entwickelten Hautleisten schon zur Bildung zahlreicher Schlupfwinkel für Bakterien, ebenso der Nagelfalz und der Unternagelsaum. Weiterhin ist ein großer Unterschied vorhanden zwischen der gut gepflegten, glatten Haut und der rissigen Haut einer Arbeitshand. Daß die letztere größere Schwierigkeiten macht, wenn sie von Bakterien befreit werden soll, als die erstere, ist klar.

Bezüglich der Verteilung der Bakterien in der Haut muß man daran denken, daß die individuell verschieden starke Schweiß- und Talgabsonderung von Einfluß auf den Keimgehalt der Haut ist. Vogel hat z. B. nachgewiesen, daß nach Beendigung der Händedesinfektion für chirurgische Zwecke die Keimabsonderung noch einmal erheblich gesteigert werden kann, wenn man die Hände eine halbe Stunde im Bierschen Heißluftkasten schwitzen läßt. Durch die vermehrte Schweißabsonderung werden dann auch aus den tieferen Hautpartien noch Bakterien in großer Zahl ausgeschwemmt. Was hier künstlich für jede Hand nachgewiesen wurde, kann im gewöhnlichen Leben unter Umständen an einer stark schwitzenden Haut auch zustande kommen. Für kosmetische Manipulationen mit dem Zweck einer Befreiung der Haut von ihren Bakterien scheint mir die Beachtung gerade dieser Verhältnisse von Bedeutung zu sein.

Das ideale Ziel einer jeden Hautdesinfektion ist naturgemäß die vollständige Keimfreimachung der oberflächlichen und tiefen Hautschichten. Dieses ideale Ziel wird durch unsere bisherigen Methoden nicht mit Sicherheit erreicht und nicht in der Weise, daß die desinfizierte Haut für einige Zeit, wenn auch nur einige Stunden, dauernd von Bakterien frei bleibt. Wenn sich auch die an der Oberfläche befindlichen Bakterien ziemlich leicht entfernen lassen, so gelingt dies nicht oder nur unvollkommen, bezüglich der tiefer liegenden Bakterien. Durch viele Maßnahmen werden sie überhaupt nicht getroffen und, selbst wenn sie teilweise vernichtet sind, kann durch die schon erwähnte Ausschwemmung der Bakterien die Haut immer von neuem infiziert oder, wenn es sich um nicht pathogene Keime handelt, wieder verunreinigt werden.

Die Sterilisierung der Haut ist also eigentlich unmöglich. Aber nicht in jedem Fall ist die völlige Keimfreimachung erforderlich, wo desinfektorische Maßnahmen an der Haut unternommen werden. Der Operateur wird immer das Bestreben haben, seine Hände von Bakterien völlig zu befreien. Gelingt ihm dies nicht, dann bleibt ihm immerhin noch die Möglichkeit, durch Verwendung einer schützenden Decke in Gestalt von sterilisierten Gummihandschuhen die Abgabe von Bakterien zu verhindern. Völlige Keimfreiheit bei der chirurgischen Operation ist nach Möglichkeit anzustreben, denn auf empfindlichen Geweben, z. B. dem Bauchfell, kann unter Umständen auch der im allgemeinen harmlose Keim Schaden stiften, wenn ihm die Gelegenheit zur raschen und reichlichen Vermehrung geboten wird.

Etwas anders liegen die Dinge, wenn es sich darum handelt, pathogene Bakterien, die auf die Haut gelangt oder in die Haut eingedrungen sind, unschädlich zu machen. Hier wird der praktische Zweck meistens damit erreicht sein, zu verhindern, daß durch derartige pathogene Bakterien neue Infektionen gesetzt werden. Es wird daher nicht die Forderung zu erheben sein, auch den letzten Keim noch zu entfernen oder abzutöten, sondern man wird sich mit der Feststellung begnügen können, daß eine so weitgehende Verminderung der Bakterien auf der Haut erreicht wurde, daß eine zur Infektion ausreichende Menge von pathogenen Bakterien nicht mehr abgegeben werden kann. Wir müssen uns darüber klar sein, daß eine derartig formulierte Forderung eine gewisse Resignation enthält, aber auch andererseits darüber, daß nach den Erfahrungen des täglichen Lebens der praktischen Hygiene mit ihrer Erfüllung gedient wird. Der Wunsch nach einem möglichst einfachen Verfahren zur völligen Keimfreimachung der Haut bleibt dadurch unberührt.

Was nun die verschiedenen Verfahren anbetrifft, mit denen eine Desinfektion der Hautdecke angestrebt wurde, so wird nicht allzuselten auf Bemerkungen zurückgegriffen werden müssen, die bereits bei der Beschreibung der Desinfektionsmittel gemacht worden sind.

Von Bedeutung für die Frage der Hautdesinfektion ist es, die Wirkung verschiedener Reinigungsmaßnahmen auf die Bakterien der Haut zu beobachten. So naheliegend es erscheint, die Keimverminderung durch einfache Waschung festzustellen, finden sich darüber in der früheren Literatur doch keine zuverlässigen Angaben. Dagegen haben Neufelds Schüler Schiemann und Landau¹⁾ in neuester Zeit Versuche veröffentlicht, die ein gutes Bild über die Grenze der Leistungsfähigkeit einfacher Waschungen geben.

Ein Protokoll aus ihren Versuchen läßt die Wirkung solcher Reinigungsmaßnahmen gut erkennen:

Reinigung mit *Bact. coli* schwach infizierter Hände (169 Versuche).

Erste Art der Berechnung.

| | | | |
|--------------------|------------|---|--------|
| Die Behandlung mit | Gipspulver | ergab einen durchschnittl. Keimrest von | 5,7 % |
| „ „ „ | Seife | „ „ „ | 8,1 % |
| „ „ „ | Tonseife | „ „ „ | 14,2 % |
| „ „ „ | Wasser | „ „ „ | 16,3 % |

Zweite Art der Berechnung.

| Es ergab einen Keimrest | Gipspulver | Seife | Tonseife | Wasser |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| unter 1 % (gut) | 9 = 32,1 % | 14 = 22,2 % | 9 = 18,8 % | 3 = 10,0 % |
| 1—10 % (mittel) | 15 = 53,6 % | 33 = 52,4 % | 23 = 47,9 % | 13 = 43,3 % |
| über 10 % (schlecht) | 4 = 14,3 % | 16 = 25,4 % | 16 = 33,3 % | 14 = 46,7 % |

Aus dieser Tabelle ist klar zu ersehen, daß selbst durch einfache Waschung ohne Verwendung von Desinfektionsmitteln eine recht erhebliche Verminderung der Hautbakterien erzielt wird. Interessant ist hierbei die Feststellung, daß das von Gocht²⁾ in die Technik der Händedesinfektion eingeführte Gipspulver bessere Erfolge gab als die Seifenwaschung. Bei dem derzeit noch bestehenden und sich erst allmählich ausgleichenden Seifenmangel verdient dieses Ersatzmittel zur Händereinigung daher besondere Empfehlung. Zur praktischen Verwendung nimmt man zweckmäßig einen kleinen Löffel voll Gips in die Hohlhand und rührt ihn zu einer weichen Paste an. Diese überzieht dann leicht die Haut und wird nicht verspritzt. Das Gefühl der Reinigungswirkung soll bei dem Gipspulver größer sein als bei der Verwendung anderer Ersatzmittel, was für das subjektive Empfinden natürlich von Wert ist.

Um nun die Wirkung einiger Desinfektionsmittel auf die Hautbakterien mit derjenigen der einfachen Waschung vergleichen zu können, sei hier noch eine andere Zusammenstellung aus Schiemann und Landau wiedergegeben. Und zwar sind es die Durchschnittszahlen aus einer größeren Reihe von Versuchen. Die Desinfektion war derart durchgeführt, daß die Hände mit 20 ccm des betreffenden Desinfektionsmittels auf einem Wattebausch kräftig abgerieben wurden.

¹⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 88, 1919.

²⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1916, Nr. 41.

| Es fanden sich Keime | 0 % | — 10 % | — 100 % | — 1000 % | > 1000 % |
|---|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| 1. 0,1 Sublimat 72 Versuche | 54 = 75,0 | 9 = 12,5 | 7 = 9,8 | 2 = 2,7 | — |
| 2. 1 % Sublamin 40 Versuche | 39 = 97,5 | 1 = 2,5 | — | — | — |
| 3. 0,3 % Sublamin 20 Versuche | 18 = 90,0 | 1 = 5,0 | 1 = 5,0 | — | — |
| 4. Sublimat-Alkohol 40 Versuche | 35 = 87,5 | 3 = 7,5 | 2 = 5,0 | — | — |
| 5. 1 % Hg-Oxycyanid 30 Versuche | 27 = 90,0 | 1 = 3,3 | 2 = 6,7 | — | — |
| 6. 80 % Alkohol 206 Versuche | 83 = 40,3 | 61 = 29,6 | 46 = 22,3 | 16 = 7,7 | — |
| 7. 100 % Sagrotan 16 Versuche | 11 = 68,7 | 5 = 31,3 | — | — | — |
| 8. 50 % Sagrotan 98 Versuche | 51 = 52,0 | 18 = 18,3 | 22 = 22,4 | 5 = 5,1 | 2 = 2,1 |
| 9. 20 % Sagrotan 42 Versuche | 22 = 52,3 | 12 = 28,6 | 5 = 11,9 | 1 = 2,4 | 2 = 4,8 |
| 10. 2 1/2 % β -Lysol 98 Versuche | 31 = 31,6 | 10 = 10,2 | 29 = 23,4 | 20 = 20,4 | 14 = 14,3 |
| 11. 3 % Lysoform 62 Versuche | 2 = 3,2 | 7 = 11,2 | 20 = 32,2 | 14 = 22,5 | 19 = 30,6 |

Nach dieser Tabelle stehen die Quecksilberpräparate hoch über allen anderen geprüften Mitteln. Schiemann und Landau¹⁾ betonen aber ebenso, wie die schon früher erwähnten Autoren, daß ein gut Teil der günstigen Wirkung der Quecksilberpräparate auf Entwicklungshemmung zurückzuführen ist, die bei den anderen Mitteln, Alkohol und Kresolabkömmlingen, eine viel geringere Rolle spielt. Für die Praxis darf man aber wohl mit der Tatsache rechnen, daß der in der Entwicklung gehemmte Keim nicht dieselbe Infektionstüchtigkeit haben wird, wie der unbeschädigte. Für die prophylaktische Desinfektion behalten die Quecksilberpräparate daher ihren Ruf mit vollem Recht. Für die therapeutische Desinfektion dagegen könnten an der Bedeutung dieser Präparate Zweifel auftauchen, wenn nicht noch eine andere Eigenschaft hier in Betracht käme: nämlich die Dauerwirkung der Quecksilberpräparate. Speck¹⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die später auf eine sublimatgewaschene Hand gebrachten Colibazillen abgetötet werden, daß also die Haut durch das Sublimat eine längere anhaltende bakterizide Fähigkeit entfaltet. Diese Tatsache haben Schiemann und Landau bestätigen können und noch weiter studiert. Ihre Ergebnisse sind so günstig, daß man wohl die Überzeugung aussprechen darf, aus der Entwicklungshemmung nach Desinfektion mit Quecksilberpräparaten werde nach und nach doch eine Keimabtötung.

Die Hautdesinfektion mit Quecksilberpräparaten ist nach den bisher vorliegenden Erfahrungen nicht nur die sicherste, sondern auch die billigste. Und dieser Gesichtspunkt verdient besonders hervorgehoben zu werden. Allerdings bestehen zwischen den einzelnen Präparaten gewisse nicht unbeträchtliche Unterschiede, aber gemessen an den heutigen Preisen für die anderen Desinfektionsmittel bleiben die Quecksilberpräparate immer noch billig. Schiemann und Landau haben versucht, einen Überblick über die Kosten verschiedener Desinfektionsverfahren zu gewinnen. Als für die Desinfektion ausreichende Menge sind 20 ccm des Mittels angenommen, als Methode die Reinigung mit einem Wattebausch. Die Preise waren für das Frühjahr 1918 maßgebend, haben sich seither aber weiter erhöht.

Es kostet die Desinfektion bei Verwendung von

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 20 ccm 0,1 % iger Sublimatlösung | 1/20 Pfg. |
| 20 ccm 1 % iger Sublaminlösung | 4/5 „ |

¹⁾ Zeitschr. f. Hyg., Bd. 50.

| | |
|----------------------------------|----------|
| 20 ccm 1%iger Hg-Oxycyanatlösung | 2,2 Pfg. |
| 20 ccm 80%igem Alkohol | 7,1 „ |
| 20 ccm 5%iger Lysollösung | 0,5 „ |
| 20 ccm 20%iger Sagrotanlösung | 4,8 „ |

Die neben den Quecksilberpräparaten wirksam gefundenen Mittel sind in der Aufstellung über die Kosten der Desinfektion genannt. Von den neueren Kresol-abkömmlingen scheint sich das Sagrotan mit Recht eines guten Rufes zu erfreuen, ebenso wie auch das Phobrol ein zumal für die Desinfektion am Krankenbett geeignetes Mittel ist (Süpfle¹⁾, Kirstein, Messerschmidt²⁾, Friedenthal³⁾, Schottelius⁴⁾). Dagegen hat das Lysoform seinen Ruf als gutes Desinfektionsmittel unbegründeterweise, denn es steht weit hinter den erwähnten Quecksilber- und Kresolpräparaten und dem Alkohol.

Der Versuch, eine sichere Desinfektion der Haut zu erreichen, ist nun auch noch auf die verschiedensten anderen Weisen angestellt worden. Es spielen hierbei Kombinationen mehrerer Mittel eine gewisse Rolle. Die Hautdesinfektion mit Jodtinktur nach Grossich⁵⁾ ist bereits besprochen worden. Daß sie sich oft gut bewährt hat, ergibt sich aus zahlreichen Erfahrungen. Aber eine sichere Keimfreiheit ist nicht zu erzielen. Kombinationen von Jod mit anderen Mitteln haben nicht zu einer Verbesserung der Methode geführt: die Unsicherheit bezüglich der völligen Keimfreiheit bleibt doch bestehen. Dagegen darf man bei allen Jodmethoden eine erhebliche Verminderung der Hautbakterien annehmen. Von den kombinierten Methoden seien hier erwähnt diejenigen von Laurens⁶⁾, bei welcher Jod in Chloroform angewendet wird, die von Heusner⁷⁾, welche Jod in Benzin benützt und schließlich die Versuche von Küster und Günzler⁸⁾ mit Thymolgallenlösung und Vernisan einer Kombination von Jod, Kampfer und Phenol. Schumacher⁹⁾ hat folgendes Verfahren zur Joddesinfektion angegeben: 1. Reinigung der Hände mit Seife und Bürste. 2. 3 Min. Bürsten in einer gleichteiligen Mischung einer 5%igen Ammoniumpersulfatlösung mit 7,5%iger Jodkaliumlösung in Alkohol 80%. Dann trocknen lassen. 3. Nach der etwa ausgeführten Operation Abwaschen in 10%iger Natriumthiosulfatlösung. Hierdurch soll das freie Jod entfernt werden, während die bakteriziden Jodeiweißverbindungen erhalten bleiben. Das Verfahren soll von tiefgreifender Wirkung sein und dabei billiger als die Desinfektion mit Jodtinktur.

Daß auch das Formalin zur Hautdesinfektion verwendet werden kann, ergeben die Erfahrungen von Landerer und Krämer¹⁰⁾, welche in 80—90% der geprüften Fälle sterile Haut erzielten durch 12—26stündige Kompressenbehandlung mit 1%iger Formaldehydlösung und von Nasta¹¹⁾. Dieser verwendet 4%iges Formalin in 95%igem Alkohol, für die Gesichtshaut 2%iges Formalin und hat damit bessere Erfahrungen gemacht als mit Jodtinktur. Das Verfahren soll auch bei verunreinigten Wunden wirksam sein.

Auf Grund der Bechholdschen¹²⁾ Versuche über „halbspezifische Desinfektions-

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1917, S. 35.

²⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1914, S. 2067.

³⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1915, S. 1019.

⁴⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1915, S. 153.

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Ref. Centralbl. f. Bakt. Ref. I. Abt., Bd. 46.

⁷⁾ Centralbl. f. Chir. 1906.

⁸⁾ Ref. Centralbl. f. Bakt. Ref., Bd. 66, 1918.

⁹⁾ Dtsch. med. Wochenschr. 1915, S. 921.

¹⁰⁾ Centralbl. f. Chir. 1898, Nr. 8.

¹¹⁾ Centralbl. f. Bakt. Ref., Bd. 64, 1916.

¹²⁾ l. c.

mittel entstand das Providoform, dessen Hauptbestandteil das Tribrom- β -Naphthol ist. Nach Leser¹⁾ ließen sich mit Providoform bei eiternden Wunden, schmierig belegten Geschwürsflächen und eiternden Hautstellen günstige Erfolge erzielen. Ziegler²⁾ fand Providoformtinktur- und Streupulver besser bewährt als die Jodtinktur.

Obwohl die Seife allein keine Desinfektionswirkung besitzt, so lassen sich doch unter Verwendung der Seife gut wirkende Hautdesinfektionsmittel erzielen. Schiemann und Landauer³⁾ haben gefunden, daß ein Seifenalkohol mit etwa 80 Volumprozent Alkohol sich sehr gut bewährt. Die Desinfektionswirkung ist nach ihnen abhängig vom Alkoholgehalt; denn der offizinelle Seifenspiritus, der nur 42% Alkohol enthält, wirkt erheblich schlechter. Die von Schrauth und Schoeller⁴⁾ gefundenen Quecksilber-Phenolpräparate eignen sich zum Teil sehr gut zur Herstellung von Seifen. Bernheim⁵⁾ hat die daraus hergestellte Afridolseife, eine neutrale Seife mit 4% oxymerkuriotoluylsaurem Natrium geprüft und gefunden, daß sie zur Händedesinfektion gut geeignet ist. Auch bei der Behandlung parasitärer Hautkrankheiten hat sich die Afridolseife bewährt.

Allen diesen Präparaten und Verfahren ist gemeinsam, daß sie zu einer erheblichen Keimabnahme auf der Haut führen. Es ist auch wohl möglich, daß in gewissen Fällen eine völlige Sterilisierung eintritt. Mit Sicherheit erwarten darf man diesen idealen Erfolg allerdings von keinem Verfahren.

Im Zusammenhang mit der Besprechung der Hautdesinfektionsverfahren sei auf zwei Eigenschaften der menschlichen Haut aufmerksam gemacht, die Neufeld⁶⁾ und seine Schüler näher untersucht haben. Die schon erwähnte Dauerwirkung des Sublimates ist nämlich bei verschiedenen Versuchspersonen von ganz verschieden langer Dauer. Einzelne Personen haben günstige Sublimathände und halten ihre Hände nach einmaliger Sublimatwaschung mehrere Stunden lang bakterienfrei, während bei anderen Personen diese Wirkung nur ganz kurz ist. Eine Erklärung für diese Erscheinung ist noch nicht gelungen. Weiterhin aber hat die menschliche Haut die Fähigkeit, aufgebrachte Kulturbakterien allmählich spontan zu vermindern. Die Versuche ergaben, daß Eintrocknung oder Abschliffung als Ursache für diese Erscheinung nicht allein in Frage kommen können, daß man also wohl gewisse bakterizide Stoffe annehmen muß, die von der Haut ausgeschieden werden. Auf diese „Selbstreinigung“ der Hände darf man sich natürlich nicht allein verlassen, denn es fehlen bisher noch alle Anhaltspunkte, in welcher Zeit pathogene Keime auf oder in der Haut unschädlich gemacht werden, ja ob sie überhaupt in ihrer Pathogenität geschädigt werden.

II. Zur Hygiene in der Kosmetik.

Festumrissene Grundsätze für die hygienischen Forderungen in der wissenschaftlichen Kosmetik gibt es bisher nicht. Wenn hier der Versuch gemacht wird, einige hygienische Richtlinien zu geben, so kann es sich nur darum handeln, anerkannte hygienische Maßnahmen sinngemäß auf das kosmetische Gebiet zu übertragen. Die pathologischen Zustände der Haut, die von berufener Seite abgehandelt sind, beiseite lassend, wird zu prüfen sein, inwiefern die normalen Funktionen der

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1914, S. 1910.

²⁾ Münch. med. Wochenschr. 1914, S. 1931.

³⁾ l. c.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1914, S. 1514.

⁶⁾ l. c.

Haut Schädlichkeiten ausgesetzt sind und in welcher Weise nicht vermeidbare schädliche Einwirkungen vermindert oder aufgehoben werden können.

Will man also sich mit der Hygiene in der Kosmetik beschäftigen, dann haben die normalen physiologischen Funktionen der Hautdecke den Ausgangspunkt abzugeben. Ohne eine ausführliche Darstellung der Hautphysiologie geben zu wollen, will ich daher nur die beiden neben der „Hautatmung“ wesentlichsten physiologischen Leistungen der Hautdecke in Betracht ziehen: die Talgsekretion aus den Haarbalgdrüsen und die Schweißsekretion aus den Knäueldrüsen.

Die oberste hygienische Forderung dürfte darin bestehen, Bedingungen zu schaffen, welche die normale Funktion der betreffenden Drüsen sichern und die ungestörte Abführung ihrer Sekrete gewährleisten. Da die Talgabsonderung notwendig ist zur Erhaltung der Geschmeidigkeit der Haut, müssen die mechanischen Hindernisse einer geregelten Absonderung weggeschafft werden. In erster Linie die Staub- und Schmutzteilchen, die der arbeitende Mensch niemals völlig von seiner Haut fernhalten kann. Je nachdem ein Mensch in geschlossenem Raum oder im Freien, in der rußreichen Großstadt oder auf dem rußarmen Lande zu leben gezwungen ist, wird seine Haut in ganz verschiedener Weise in Gefahr sein, eine mechanische Verlegung der Talgdrüsen-Ausführungsgänge zu erleben. Für alle Menschen gleich ist aber die Notwendigkeit, durch Reinigungsmaßnahmen dem entgegenzuwirken.

Daß eine genügende Reinigung der Haut nur unter Verwendung von warmem Wasser und Seife gelingt, ist zu bekannt, um noch näher ausgeführt zu werden. Aber betont werden muß, daß die Forderungen der Hygiene in der Kosmetik bezüglich der Reinhaltung der Körperhaut sich mit den allgemein-hygienischen Forderungen decken. In jedem größeren Gemeinwesen ist daher die Schaffung von ausreichenden Volksbädern eine Notwendigkeit. Aber nicht in erster Linie die Hallenschwimmbäder kommen in Frage, denn sie sind zu kostspielig, sondern die Brausebäder, in welchen für einen sehr kleinen Betrag, etwa 10 Pf. nach Friedenswert, warmes Wasser und Seife zur Verfügung gestellt wird. Abgesehen hiervon muß die ärztliche Aufklärung bis in das kleinste Dorf die Lehre von der Notwendigkeit einer vernünftigen Hautreinigung tragen. Die Einzelheiten, etwa Belehrungen über die möglichen Schäden durch zu kaltes oder zu heißes Wasser, durch zu stark alkalische Seife sind vom Facharzt aufzustellen.

Die gesunde Haut muß auf die äußeren klimatischen Einflüssen reagieren. Um eine normale Reaktionsfähigkeit zu erhalten, ist es von Vorteil, der Haut Gelegenheit zu geben, mit der umgebenden Luft in nähere Berührung zu kommen. Der zivilisierte Mensch ist durch seine Bekleidung, die nur Kopf und Hände frei läßt, von der Luft ziemlich stark abgeschlossen. Diesem Mangel entgegenzuwirken, ist das Luftbad in der wärmeren Jahreszeit von Vorteil. Da es zugleich auch zu einer gewissen Abhärtung der Haut führt und zu größerer Unabhängigkeit von klimatischen Einflüssen, muß es als wichtige hygienische Maßregel erwähnt werden. Ebenso dürfte andererseits einleuchten, daß eine künstliche, systematische Absperrung der Gesichtshaut von der sie umspülenden Luft durch Verwendung von Schminke, Puder oder auch schon durch dicht gewebte Schleier der normalen Funktion der Haut nicht günstig sein kann.

Die reichlichere Betätigung der weiblichen Jugend bei Spiel und Sport im Freien verdient auch im kosmetisch-hygienischen Sinne größtmögliche Förderung. Denn es ist bestimmt zu erwarten, daß mit dem Verschwinden der interessant blassen Haut, soweit sie künstlich erzielt war, schon ein erheblicher kosmetischer Erfolg zu buchen sein wird.

Von der Aufstellung von praktischen Richtlinien für eine hygienisch einwand-

freie Hautpflege sehe ich hier ab, denn diese gehören ausgesprochen in das Gebiet des wissenschaftliche Kosmetik treibenden Hautarztes. Dagegen gehört es zu den Aufgaben des Hygienikers, energisch zu warnen vor kosmetischen Eingriffen durch Kurpfuscher und Unberufene und vor dem Gebrauch kosmetischer Mittel unbekannter Herkunft. Vor allem die Möglichkeit der Übertragung parasitärer Hautkrankheiten ist hier zu erwähnen. Nachdem uns das letzte Jahr genügendes Material geliefert hat über den Einfluß schlecht geführter Barbierstuben auf die Verbreitung der Bartflechte, muß nachdrücklich betont werden, daß der kosmetische Eingriff in die Hand des Arztes gehört, der die Gefahren der Krankheitsübertragung kennt und vermeidet.

Was von dem kosmetischen Eingriff gilt, ist auch bindend für das auf die Haut aufgebrachte kosmetische Heilmittel. Die erste Anforderung an dieses muß die Sterilität sein. Denn gerade bei Salben und Pasten, die keinen antiseptischen Bestandteil haben, ist eine Verschleppung von Krankheitserregern schon durch den langen Kontakt mit der Haut nicht unmöglich. Wer alles bei der Herstellung solcher Mittel von der ersten Grundlage ab beteiligt war, ist oft nicht nachweisbar. Um so mehr muß die Möglichkeit von Infektionen durch die kosmetischen Mittel verhindert werden.

Kurz erwähnt sei noch die Tatsache, daß eine Reihe von übertragbaren Krankheiten die Haut vorwiegend befallen und zu üblen Verunstaltungen Anlaß geben können. Es sind dies vor allem Pocken, Lupus und Aussatz (Lepra). Zur Vermeidung der durch diese Krankheiten verursachten Schäden treffen die Maßregeln der Prophylaxe der Infektionskrankheiten zu. Gegen eine dieser Krankheiten, die Pocken, besitzen wir in der allgemeinen Schutzpockenimpfung das souveräne Mittel der Verhütung. Ihre Erhaltung und sachgemäße Durchführung ist also eine Maßregel von größtem kosmetischem Interesse. Die Lupusbekämpfung geht Hand in Hand mit der Bekämpfung der Tuberkulose, von der ja der Lupus eine besondere Erscheinungsform darstellt. Mit der Verminderung der Tuberkulosefälle werden auch die Lupuserkrankungen seltener werden. Um die schweren Schäden durch den Lupus rechtzeitig verhindern zu können, ist die frühzeitige Erkennung der beginnenden Erkrankung notwendig. Denn dann wird es dem Rüstzeug des modernen Tuberkulosearztes häufig gelingen, die Fortschritte der Erkrankung zu verhindern.

Die Lepra ist bei uns so selten, daß sie keine erhebliche Bedeutung hat. Was von Leprafällen festgestellt wird, kommt in einwandfreie Absonderung, so daß eine Verbreitung dieser Krankheit nicht möglich ist.

Literatur.

1. Ahlfeld, Dtsch. med. Wochenschr. 1895.
2. —, Zeitschr. f. Geburtshilfe u. Gynäk. **75**, 1914.
3. Aufrecht, Med. Klin. 1908.
4. Bechhold, Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 1907.
5. —, Zeitschr. f. Hyg. **64**, 1909.
6. Beck, Zeitschr. f. Hyg. **64**, 1901.
7. Behring, Zeitschr. f. Hyg. **9**, 1890.
8. —, Centralbl. f. Bakt. **3**, 1888.
9. —, Dtsch. militärärztl. Ztschr. **17**, 1888.
10. Benario, Dtsch. med. Wochenschr. **23**, 1897.
11. Bernheim, Berl. klin. Wochenschr. 1914, 1514.
12. Beyer, Zeitschr. f. Hyg. **70**, 1911.
13. Blasius, Hyg. Rundschau **18**, 1908.
14. Brühl, Hyg. Rundschau **20**, 1910.
15. Buchner, Arch. f. Hyg. **17**, 1893.
16. Buchner u. Segall, Münch. med. Wochenschr. 1889.
17. Chamberland u. Fernbach, Ann. de l'Inst. Pasteur **7**, 1893.

18. Cernovodeanu u. Baloni, Compt. rend. Acad. des sciences, **151**, 1910.
19. Christian, Desinfektion **4**, 1911.
20. Croner, Zeitschr. f. Hygiene **63**, 1909.
21. —, Lehrbuch der Desinfektion. Klinkhardt, Leipzig 1913.
22. Croner u. Naumann, Dtsch. med. Wochenschr. 1911, 1784.
23. Croner u. Saisava, Desinfektion **4**, 1911.
24. Dieudonné, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt **9**, 1894.
25. Downes u. Blunt, Proc. London royal Soc. **26**.
26. Eckstein, Therap. Monatshefte **12**, 1898.
27. Engels, Centralbl. f. Bakt. **33**, 1903.
28. Epstein, Zeitschr. f. Hyg. **24**, 1897.
29. Ficker, Zeitschr. f. Hyg. **59**, 1908.
30. Fränkel, C., Zeitschr. f. Hyg. **6**, 1889.
31. Friedenthal, Berl. klin. Wochenschr. **1915**, 1019.
32. Fürbringer, Untersuchungen und Vorschriften usw. Wiesbaden 1888.
33. —, Dtsch. med. Wochenschr. **49**, 1899.
34. Geppert, Berl. klin. Wochenschr. 1889.
35. Göbel, Centralbl. f. Bakt. Abt. I **42**, 1906.
36. Gocht, Dtsch. med. Wochenschr. **1918**, 425.
37. Gotschlich, Desinfektionslehre. Handbuch Kolle u. Wassermann, II. Aufl., Bd. III, Jena, Gustav Fischer, 1913.
38. Gottstein, Beiträge z. klin. Chirurgie **24**, 1899.
39. Gros, Münch. med. Wochenschr. 1912.
40. Grossich, Berl. klin. Wochenschr. **43**, 1909.
41. Gruber, Arch. f. Hyg. **17**, 1893.
42. Hailer, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt **33**, 1910.
43. Hammer, Arch. f. Hyg. **14**, 1892.
44. Hammer u. Feitler, Centralbl. f. Bakter. **24**, 1898.
45. Hammerl, Arch. f. Hyg. **21**, 1894.
46. Haupt, Pharm. Zentralbl. **55**, 1914.
47. Heile, Arch. f. klin. Chir. **71**, 1903.
48. Heider, Arch. f. Hyg. **15**.
49. Henle, Arch. f. Hyg. **9**.
50. Hooker, Berl. klin. Wochenschr. 1914.
51. Hueppe, Berl. klin. Wochenschr. 1891.
52. Huntemüller u. Eckardt, Münch. med. Wochenschr. **1914**, 2017.
53. Jolles, Zeitschr. f. Hyg. **15**, **19**, 1893, 1895.
54. Israel u. Klingmann, Virchows Archiv **1897**, 147.
55. Imhof, Internat. Zeitschr. f. Wasserversorg. **1914**, 207, 222.
56. Kirchner, Zeitschr. f. Hygiene **8**, 1890.
57. Kirstein, Zeitschr. f. Hyg. **50**, 1905.
58. —, Veröffentlich. a. d. Gebiet d. Medizinalverwaltung 1917.
59. Koch, R., Mitt. a. d. Kais. Ges.-Amt **1**, 1881.
60. Koch, R. u. Wolfhügel, ebenda.
61. Krönig u. Paul, Zeitschr. f. Hyg. **25**, 1897.
62. Krüger, Desinfektion **3**, 1910.
63. Kurpjuweit, Zeitschr. f. Hyg. **43**, 369.
64. Küster u. Günzler, ref. Centralbl. f. Bakt. Ref. **66**, 1918.
65. Kutscher, Desinfektion **3**, 1910.
66. —, Berl. klin. Wochenschr. 1910.
67. Laubenheimer, Habilitationsschrift. Gießen 1909.
68. —, Hyg. Rundschau 1914.
69. Laurens, Centralbl. f. Bakt. I. Abt. Ref. **46**.
70. Landerer u. Krämer, Centralbl. f. Chir. 1898, Nr. 8.
71. Laplace, Dtsch. med. Wochenschr. **1887**, **1888**.
72. Lemaire u. Lister, zit. nach Croner, Handbuch der Desinfektion.
73. Leser, Münch. med. Wochenschr. **1914**, 1930.
74. Lübbert u. Schneider, Centralbl. f. Bakt. **3**, 1888.
75. Macfadyen u. Rowland, Proc. Royal Soc. **66**, 1900.
76. Madsen u. Nyman, Zeitschr. f. Hyg. **57**.
77. Messerschmidt, Dtsch. med. Wochenschr. **1914**, 2067.
78. Miller, Verh. d. Dtsch. Odontolog. Ges. 1889, Heft 2.
79. Moldovan, Desinfektion **2**, 1909.
80. Nasta, Centralbl. f. Bakt. Ref. **64**, 1916, 9.
81. Neufeld, Dtsch. med. Wochenschr. 1918, Nr. 24.
82. Neufeld u. Schiemann, Zeitschr. f. Hyg. **85**.
83. Neufeld u. Handel, Handbuch Kolle u. v. Wassermann, II. Aufl., **4**.
84. Neißer, A., Virchows Archiv **110**, 1887.
85. Nocht, Zeitschr. f. Hyg. **7**.
86. Ohlmüller, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt **3**, 1893.

87. Pictet u. Yung, Comptes rend. Acad. d. Sc. **98**, 1884.
88. Pfuhl, Hyg. Rundschau **12**, 1902.
89. Pottévin, Ann. Pasteur 1894.
90. Reichenbach, Zeitschr. f. Hyg. **59**, 1908.
91. Reithofer, Arch. f. Hyg. **27**.
92. Reyman u. Nyman, Centralbl. f. Bakt. Abt. I **58**, 1911.
93. Schäffer, Zeitschr. f. Hyg. **16**.
94. Schiemann u. Landau, Zeitschr. f. Hyg. **88**, 1919.
95. Schill u. Fischer, Mitt. a. d. Kais. Ges.-Amt **2**, 1884.
96. Schmidt, Centralbl. f. Bakt. Abt. I. Ref. **31**, 1902.
97. Schneider, Zeitschr. f. Hyg. **53**, 1906.
98. Schottelius, Zeitschr. f. Tuberkulose **25**, 1916.
99. Schrauth u. Schoeller, Zeitschr. f. Hyg. **82**, 1916.
100. Schumacher, Dtsch. med. Wochenschr. 1915, Nr. 8.
101. Schumburg, Dtsch. med. Wochenschr. 1912, 403.
102. Seligmann u. Schneider, Zeitschr. f. Hyg. **58**, 1908.
103. Seligmann, Desinfektion **1**, 1908.
104. Selter, Dtsch. med. Wochenschr. 1910.
105. Sjöa u. Törnell, zit. nach Croner, Handbuch der Desinfektion.
106. Simon, Zeitschr. f. Hyg. **43**, 1903.
107. Speck, Zeitschr. f. Hyg. **50**.
108. Süpfle, Münch. med. Wochenschr. 1914.
109. —, Münch. med. Wochenschr. **1917**, 35.
110. Süpfle u. Dengler, Arch. f. Hyg. **85**.
111. Symanski, Zeitschr. f. Hyg. **37**, 1901.
112. Thénard, zit. nach Croner, Handbuch der Desinfektion.
113. Thiele u. Wolf, Arch. f. Hyg. **57**, 1906.
114. Trillat, Compt. rend. Acad. des Sc., **114**.
115. Uhlenhuth u. Xylander, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt **32**, 1909.
116. Vanderlinden u. de Buck, Arch. méd. expérim., T. 7, 1895.
117. de Voogt, Zeitschr. f. Hyg. **81**, 1916.
118. Wolf, Med. Klinik 1908, 912.
119. Wolfhügel, Zeitschr. f. Biol. 1875.
120. Xylander, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt **26**, 1907.

Kapitel 20.

Frauenhygiene.

Von Prof. Dr. H. Paschkis-Wien.

Da die Kosmetik hauptsächlich, ja fast ausschließlich die Frauen angeht, so ist es vielleicht nicht unrecht, wenn sie sich auch mit den Mitteln zur Frauenhygiene beschäftigt; diese Mittel verdienen aber den Namen nur im weitesten Sinne, nämlich insofern, als alles, was zur Erzielung exakter Reinlichkeit dient, auch als hygienisch bezeichnet werden kann. Eigentlich sind es Mittel, welche zur geheimen, zur sogenannten intimen Toilette gehören.

Den anatomischen und biologischen Verhältnissen des weiblichen Körpers entsprechend bedarf tatsächlich die gesamte Beckengegend der Frau einer besonderen Sorgfalt. Die Haut dieser Gegend, welche die Genitalien, das Mittelfleisch, das Gesäß, den After und die obere Hälfte der Oberschenkel umfaßt, ist mit Talgdrüsen (reichlich an den Genitalien und in der Afterkerbe) und mit Schweißdrüsen versehen, deren Sekrete eben wegen des anatomischen Baues (großer Fettpolster des Gesäßes, Aneinanderliegen der Schamlippen und deren Zusammendrückung durch die dicken Oberschenkel) sich häufig stauen und, zu üblen Gerüchen Veranlassung geben. Diese Verhältnisse werden während der Menstruation, welche viele Frauen aus Furcht vor möglichen Schädigungen zu recht vorsichtiger, d. h. mangelhafter Reinigung veranlaßt, noch schlechter. Alle die Haut energisch reinigenden Mittel, also vor allem Seife, sind hier zu verwenden, besonders sind hier sehr stark schäumende (montierte, Bade-) Seifen angezeigt. Ebenso sind hier alle hoch parfümierten Toiletteessige am Platze. Besonders beliebt ist bei den Damen für diesen Zweck Eau de Lubin

| | |
|-------------------------|---------|
| Alcool | 1 Liter |
| Resina benzoes | 85,0 |
| Acet. aromat. concentr. | |
| Bals. Peruv. aa. | 28,0 |
| Ess. Neroli | 1,77 |
| Ess. muscade | 0,88 |

Vinaigre cosmétique de Piesse et Lubin; ebenso kann man das Acetum quatuor latronum verwenden. Nur muß man sich bei diesen stark riechenden Mitteln davor hüten, einen Gestank mit einem Parfüm zu kombinieren; es wird also immer eine Gebrauchsanweisung zu den Mitteln nötig sein, welche eine ausgiebige Seifenwaschung, ev. mit einer besonders zu nennenden Seife voraussetzt und erst hierauf eine Abspülung mit dem stark verdünnten Toilettewasser folgen läßt.

Der weitaus wichtigste Teil der hier zu erwähnenden Mittel bezieht sich auf ein Gebiet, welches die Kosmetik zum größten Teile mit Unrecht sich arrogiert. Ich spreche von den Spülwässern für die Scheide. Über die Zweckmäßigkeit derartiger Spülungen bei gesunden Genitalien sind die Meinungen der sachverständigen Ärzte geteilt. Die Frauen selbst pflegen jedoch über die Notwendigkeit den Arzt gar nicht erst zu konsultieren, setzen gewöhnlich sein Einverständnis voraus und suchen erst, wenn irgendeine Erkrankung oder ein Unwohlsein eingetreten ist, um die nach ihrer Meinung selbstverständliche Erlaubnis an. Da der Kosmetiker und der kosmetische Chemiker bzw. Fabrikant erst recht diesen Angelegenheiten und im besonderen der Indikation zur Vaginalspülung ganz fernstehen, die Frauen solche Spülflüssigkeiten aber dessen ungeachtet verlangen, so handelt es sich für uns darum, vor allem dem Wesen nach unschädliche und trotzdem wunschentsprechende Mittel zu finden und in passender Form zu geben.

Man verlangt von ihnen Beschränkung der Sekretion, Desodorisierung des ergossenen Sekretes und Tonisierung der Schleimhaut; nicht eingestanden wird der Wunsch nach gleichzeitiger antikonzeptioneller Wirkung. Für die Zwecke der Sekretionsbeschränkung und Tonisierung würden alle die bekannten Adstringentien Alaun, Metallsalze, Tannin genügen; hierher gehören auch alle der essigsäuren Tonerde verwandten Präparate. Als Beispiel der ersten Gruppe mag etwa Zibosal angeführt werden, angeblich das saure Zinksalz einer Borylsalizylsäure (Ap. K. Steinhart, Heilbronn), ferner alle Lenicetverbindungen (Lenicet ein Tonerdeazetat mit 30% Al-oxyd und 70% Essigsäure). In analoger Weise wirken auch Säuren, für deren Wirksamkeit die in der Norm saure Reaktion des Vaginalschleimes angeführt wird. Da die Spermatozoen in sauren Flüssigkeiten nicht leben bleiben, kommt den Säuren auch antikonzeptionelle Wirkung zu. Essigwasser ist ein altbekanntes und beliebtes Spülmittel. Selbstverständlich kann diese Lösung auch parfümiert werden (etwa mit Thymol und Menthol). Zwei Säuren sind hervorzuheben. Erstens die Milchsäure, welche normalerweise im Vaginalschleim enthalten ist und also als besonders geeignet zur Scheidenspülung angesehen wird und auch am sichersten spermatizid wirken soll; von bekannten Präparaten gehören hierher Laktolavol (Dr. Cukor, München) und Individol (künstlicher Schleimstoff mit 1,3% Milchsäure, Handkreuzlaborat. Berlin-Charlottenburg). Als zweite ist der Holzessig zu bezeichnen. Sowohl der rohe braune, als auch der gereinigte farblose Holzessig werden von vielen Gynäkologen mit Vorliebe zur Irrigation der Scheide empfohlen. In ihm sind die Säure- und die antiseptische bzw. desinfizierende Wirkung trefflich verbunden. Selbstverständlich muß er zum Gebrauch entsprechend verdünnt werden. Sein typischer Geruch, welcher nur schwer, vielleicht am besten mit Thymol und Terpeneol zu decken oder vielmehr zu korrigieren ist, ist seiner Anwendung einigermaßen hinderlich. Im Handel befindet sich ein seine Bestandteile enthaltendes Präparat Irrigal, ein gelblich graues, geruchloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit löst. Ferner gehört hierher die wegen ihrer geringen Reizwirkung beliebte Borsäure, endlich das Chlor (Antiformin, eine Mischung von Alkalihyperchlorit und Alkalihydrat, Knorr-Charlottenburg).

In einem Abstand ist hier der Formaldehyd zu nennen, welcher in Lysoform nahezu gesättigt in alkoholischer Seifenlösung enthalten ist.

Der Holzessig leitet zu den zahlreichen desinfizierenden Mitteln, welche eigentlich nicht mehr zur täglichen Toilette gehören, sondern der jeweiligen ärztlichen Verordnung vorbehalten bleiben sollen. Sie sind zu dem hier gedachten und uns beschäftigenden Zwecke tatsächlich unnötig und verdanken ihre häufige unkontrollierte Verwendung der Furcht vor Infektion mit Geschlechtskrankheiten,

namentlich der Gonorrhoe. Diesem Zwecke dienen alle Metallsalze, so z. B. das Zinksulfat, welches sich diesbezüglich alten Rufes erfreut. Da es, ebenso wie Kupfersulfat, in entsprechender Verdünnung lokal appliziert ganz unschädlich ist, so könnte es immerhin gegeben werden. Ein ebenso beliebtes Mittel ist Kaliumpermanganat, bei welchem nur die mögliche Färbung von Wäschestücken einigermaßen bedenklich ist. Eine weitere Gruppe bilden die der aromatischen Reihe entstammenden Mittel, Phenol, Salizylsäure, Chinosol (Semoritabletten) und das besonders bevorzugte Lysol, welches unberechtigter- und wohl auch unzweckmäßigerweise von manchen Frauen zur täglichen Irrigation gebraucht wird.

Eine besondere Stellung hat das Wasserstoffsuperoxyd und dessen Verwandte, welche sich sowohl zur Desinfektion als zur Desodorisierung ganz vortrefflich eignen (Ortizon, Wasserstoffsuperoxyd und Karbamid E. Merck-Darmstadt).

Über die Form der Expedition der genannten Mittel ist folgendes zu sagen: Soweit es sich um solche handelt, welche mit der schon erwähnten Einschränkung als kosmetische bezeichnet werden können, kommen immer nur Irrigationen in Betracht. Zu einer Ausspülung — man macht gewöhnlich eine, selten zwei im Laufe eines Tages — wird $\frac{1}{2}$ —1 Liter Flüssigkeit gebraucht. Weder in der rein ärztlichen, noch in der kosmetischen Praxis verordnet man so große Mengen, sondern man gibt konzentrierte Mittel, welche nach genauer Gebrauchsanweisung zu verdünnen sind. Flüssigkeiten wie Holzessig, Lysoform, Lysol wird man eßlöffelweise für eine Irrigatorkanne lauwarmen Wassers geben lassen oder was für den hier in Betracht kommenden Zweck noch besser und auch eleganter ist, man wird dem Mittel ein Meßgefäß (besser aus Glas oder Porzellan als Metall), welches die für eine Spülung nötige Menge faßt, beipacken lassen. Bei festen Körpern (Irrigal, Zibosal, Ortizon) werden entweder gleichfalls Meßgefäße beigegeben oder man wird sie in Form komprimierter Pastillen, von Tabletten mit entsprechender Gebrauchsanweisung abgeben, wobei natürlich auf die leichte und rasche Löslichkeit des Mittels besonders zu achten ist (Ester-Dermasan-, Vaginaltabletten von Dr. Reiß-Charlottenburg, Semoritabletten vom Luitpoldwerk-München, Vagisantabletten). Andere Expeditionsformen, wie etwa Individol, welches einen mittels Tube und Rohransatz in die Scheide zu pressenden Schleim darstellt, ferner die verschiedenen Arten von Vaginalsuppositorien, Kugeln aus Kakaofett oder Gelatine wie Vaginol, Vagipos, gehören nicht mehr zur intimen Frauentoilette, sondern sind Sache der ärztlichen Verordnung.

Kapitel 21.

Anatomie der Haut.

Von Prof. Dr. Felix Pinkus-Berlin.

Mit 6 Abbildungen.

Die Haut bildet um den Körper die gut passende elastische Hülle. Sie liegt den unter ihr befindlichen Muskeln und Knochen im ganzen glatt aber verschieblich auf und bildet bis ins höhere Alter fast gar keine losen Falten. An einzelnen Stellen ist sie fester angeheftet (Grübchen der Wange und des Kinns, der Schultern, der Kreuzgegend; Handfläche und Fußsohle), an anderen Stellen ist sie weithin verschiebbar, namentlich über den Gelenken. Willkürlich beweglich ist die Haut nur im Gesicht und am Kopf durch die mimische Hautmuskulatur. Alle übrigen Hautbewegungen sind Mitbewegungen bei der Tätigkeit der Skelettmuskulatur.

Die Haut ist zuweilen sehr lose angeheftet (*Cutis laxa*): Menschen mit dieser Eigentümlichkeit können ihre Wangen weithin seitlich ausziehen, die Brusthaut wie einen Schleier vor das Gesicht halten. Trotz jahrelanger Ausübung dieses Kunststückes liegt die Haut im Ruhezustande der Muskellage wieder glatt an, als wäre nichts geschehen.

Wenn die Haut als Ganzes auch dem Körper faltenlos aufliegt, ist ihre Oberfläche dennoch überall in lauter kleine Fältchen gelegt. Die größeren von diesen bezeichnet man als Beugungsfalten. Hierzu gehören die Falten der Handflächen und Fußsohlen, der Fingerbeugen und der Fingerstreckseiten, die radiären Falten auf den Gelenken, dicke Runzeln und Furchen der Stirn und des Gesichts. Neben diesen größeren Falten ist die Haut durch eine außerordentlich große Zahl von kleineren Falten durchfurcht, welche sie in 3-, 4-eckige oder polygonale Felder einteilen. Auch diese sind zum großen Teil durch die unendlich vielen und mannigfachen Beugungen, Drehungen und Streckungen jeder einzelnen Körperstelle erzeugt; zum Teil aber entstehen sie durch die Bildung der Haut selbst. Die Schweißdrüsen und namentlich die Haarfollikel dienen als Zentren, als unverrückbare Stellen, um die herum Hautfältchen entstehen. Von dem flachen Grübchen jedes Haaraustritts geht ein System von drei oder mehr vertieften Fältchen aus, die mit anderen, die von anderen Haaraustritten ausgehen, sich überkreuzen. Reine Bildungsfalten sind die sehr regelmäßigen, in ihrer Form erblichen, bei Zwillingen sogar manchmal identischen Rillen und Schweißdrüsenleisten der Beugeflächen der Hände und Finger, Füße und Zehen. Sie ändern sich während des ganzen Lebens nicht und bilden das große Identifizierungsmittel des anthropologisch-juristischen Erkennungsdienstes (Bertillons System).



Abb. 10. Bildungsfalten an der Unterseite eines Fingergliedes.

Die Haut paßt sich allen Veränderungen des Körpers (Wachstum, Dicker- und Magerwerden) so genau an, daß sie immer glatt und weich den Körper überzieht. Nur der übermäßigen Spannung des Pubertätswachstums, der schnellentstehenden Fettsucht und der Schwangerschaft kann sie nicht folgen und platzt in der Lederhaut ein, bekommt Striae; bei zu schneller Abmagerung im Greisenalter bekommt sie hängende Falten und Runzeln.

Die Haut des neugeborenen Kindes, noch mehr des wachsenden Säuglings, ist prall, pastös fest, weich und glatt anzufühlen, mit starkem Fettpolster und dichtstehenden Haaren. Weiterhin wird die Haut dünner (fettloser), faltbarer, lockerer. Der in seiner Länge ausgewachsene 15jährige Mensch ist meistens mager. Die Haarfollikel rücken weiter auseinander, denn nach der Geburt werden keine mehr neu gebildet. Dann fangen die Pubes, dann die Achselhaare und die dazu gehörigen Schweißdrüsen und der Bart an, sich zu entwickeln, die Geschlechtsdrüsen und Brüste wachsen, die Haut wird weicher, besser ausgefüllt durch Fett, nimmt die Schönheit der Pubertät an. Der Höhepunkt ist in unseren Breiten bei der Frau zwischen 16 und 20 Jahren, beim Mann zwischen 18 und 23 Jahren erreicht. Danach beginnen bereits die Alterserscheinungen. Ganz allmählich läßt der Turgor nach, übermäßige Fettbildung hier, hängende Faltenbildung da zerstören das schöne Ebenmaß, das Haarwachstum am ganzen Körper übersteigt beim Manne unseren Schönheitsbegriff, das Kopfhaar schwindet namentlich vorn, und die Umbildungen schreiten ganz langsam bis zur Mitte der vierziger Jahre, nachher schneller fort. Die Hauptsache liegt immer in der Stärke des Unterhautfettgewebes, das bei der Frau stärker und schneller zu- und abnimmt als beim Manne, wo es, einmal im hohen Grade entstanden, unter normalen Bedingungen recht stabil bleibt und der Entfettung großen Widerstand leistet. Nach der Lebensweise hat Rosenfeld hübsche Typen geschildert: der gutausgepolsterte Fettesser mit dicken Nackenwülsten, dicken Hand- und Fußrücken, der überall gleichmäßig rundliche Nascher (Zuckeresser), der Alkoholiker mit dickem Gesicht und dickem Bauch auf dünnen Beinen.

Die Haut ist ein recht sicheres Taxierungsmittel für das Lebensalter. Vielfach gelingt es, das Alter aus den Runzeln des Gesichts und der Hände auf das Jahr zu erraten. Doch ist diese Beurteilung nicht untrüglich. Es gibt 50jährige mit der verschrumpften Haut der Greise, und Hochbetagte mit der noch glatten Haut der 50jährigen.

Die stets elastisch glatte Ausbreitung der Haut über den Körper ist die Folge der in ihr herrschenden sehr erheblichen Spannung, deren Folge ist, daß jede Wunde weit klafft, ohne daß von der Haut etwas herausgenommen wäre. Die Hauptrichtung der Gewebsspannung ist an jeder Hautstelle eine ganz bestimmte, sie ist uns durch Langers Untersuchungen bekannt. Im allgemeinen zieht eine durch einen runden Stichel erzeugte Wunde sich zu einem länglichen Spalt in der Längsrichtung des Rumpfes und der Glieder aus. Am Kopf und im Gesicht sind die Verhältnisse verwickelter, nur an wenigen Stellen bleibt die runde Stichwunde rund.

Die Kenntnis der Spaltungsrichtungen hat für krankhafte Verhältnisse sehr große Bedeutung, vor allem für die Ausbreitung von Hautkrankheiten, spätere Gestaltung von Schnittnarben. Sie hat aber noch eine andere sehr große Bedeutung, die darin besteht, daß sie eines der Mittel ist, uns die ungeheuren Umwälzungen, die in der Haut während der Körperbildung vor sich gehen, kennen zu lehren. Während der Entwicklung des Kindes im Mutterleib gehen große Änderungen, ja geradezu Umkehrungen der Spaltungsrichtungen vor sich. Beim ganz kleinen Embryo sind die Spaltungsrichtungen dem erwachsenen Zustand fast gleichgerichtet, sie drehen sich während des Wachstums bis um einen rechten

Winkel, und dann nochmals ebensostark bis zur Geburt, so daß die ursprüngliche Richtung wieder erreicht wird. Durch diese Umkehrungen erkennt man, daß die Haut nicht überall gleichmäßig schnell sich ausdehnt und wächst, sondern von einzelnen Punkten aus sich mit verschiedener Geschwindigkeit ausbreitet, je nachdem sie durch die Entwicklung dieses oder jenes inneren Organs schneller gedehnt wird oder längere Ruhe hat. Wie wir aus anderen Forschungen wissen, stellt die Haut kein einheitliches Tuch über den ganzen Körper dar, sondern ist gewissermaßen aus Flicken, die den Körper ringförmig umgreifen, mosaikartig zusammengesetzt. Die ursprüngliche Körperanlage ist metameral aus lauter hintereinander geschichteten Somiten gebildet. Jeder Somit stellt ein Segment dar, dessen Gebiet von je einer vorderen und hinteren Rückenmarksnervenzweig versorgt wird. Diese parallel hintereinander liegenden Somiten sind in frühem Embryonalstadium vom Kopf bis zum Körperende schon von außen leicht erkennbar. Den zu jedem Somiten gehörenden Hautabschnitt bezeichnet man als Dermatome. Mit dem Hervorsprossen der Arme und Beine werden die anfangs parallelen Grenzen der Dermatome, welche man immer nach den sie versorgenden Rückenmarkabschnitten bezeichnet, in die Extremitäten hinein verzogen und durcheinander gemischt. Durch Untersuchung bei metameral entstehenden Hautkrankheiten (Gürtelrose, streifenförmige Muttermaler), durch Präparation der Nerven vom jüngsten Embryo bis zum Erwachsenen, durch feinste Sensibilitätsuntersuchungen um schmerzhafte Hautpunkte herum ist man zu voller Kenntnis der Dermatomegebiete gelangt. Man erhält hierdurch einen tiefen Einblick in den Aufbau der Haut.

Noch viel genauer zeigt sich der außerordentlich feine Bau der Haut durch Betrachtung ihrer mikroskopischen Zusammensetzung und ihrer Entwicklung.

Die Haut besteht aus zwei Schichten, einer obersten dünnen, schwerverletzlichen trockenen gefäßlosen Epithelzellschicht — Epidermis oder Oberhaut — und einer tieferen dicken, feuchten mit viel Blut- und Lymphgefäßen, Nerven und Muskeln durchsetzten Bindegewebsfaserschicht — Corium oder Lederhaut und subkutanes Binde- oder Fettgewebe. Die Haut kann durch Gerbung in einen außerordentlich haltbaren Stoff, das Leder, umgewandelt werden, fester und dauerhafter als alle künstlichen Gewebe, der Jahrtausende in einzelnen Stücken überdauert hat, so daß wir mit den Haaren besetztes Fell aus vorgeschichtlicher Zeit besitzen (Mylodon aus Südamerika, Mammut aus Sibirien, Mumien von Mensch und Tier aus Ägypten und Peru).

Die Epidermis besteht nur aus Zellen. Diese gehen durch immer sich wiederholende Teilung aus der ursprünglichen zelligen Körperhülle, dem Ektoblast, hervor. Nur wenige Bestandteile anderer Art, Nervenendigungen, durchwandernde Leukocyten, vielleicht auch aus dem Corium emporwandernde Pigment- und Mastzellen, sind in der Epidermis anzutreffen. Die Zellen der Epidermis sind durch feinste Fasern (Epithelfasern), die von Zelle zu Zelle ziehen, zu einem äußerst dichten Gefüge zusammengewebt. Die unterste Epidermiszellige (Keimschicht oder Zylinderzellenschicht) stellt eine einfache Schicht höherer, unten gerader aber etwas ausgezackter Zellen dar, die fest mit der Oberfläche des Coriums verbunden ist. Von dieser Keimschicht aus wächst die Epidermis dauernd nach oben. Nur in ihr gehen Zellteilungen vor sich, alle aus ihr entstandenen höheren Zelllagen besitzen nicht mehr die Fähigkeit zur Zellteilung. Diese Urschicht der Körperhüllzellen, die in direktem genetischen Zusammenhang mit den allerersten Hautzellen steht, wächst mit dem Körperwachstum der Fläche nach, ohne daß auch nur ein geformtes Element aus anderen Körpergeweben in ihren Verband eintritt. Nur Epidermiszellen gehen aus ihr hervor. Die Wachstumsrichtung der Epidermis geht grundsätzlich immer nach außen (Oberflächenepidermis und Haar), nur zeit-

weise bei der Haarfollikel- und Schweißdrüsenbildung kommt ein Wachstum in das Corium hinein vor.

Die Zellen der Keimschicht teilen sich das ganze Leben lang, und die durch diese Teilung neugebildeten Zellen werden nach oben geschoben. Die äußerste Schicht blättert als Hornschicht ab. Bis aus den Abkömmlingen der Keimschicht die Hornzellen werden, müssen sie ganz bestimmte Phasen durchlaufen. Die nach oben rückenden Zellen sind weich, feucht, haben annähernd würfel- oder unregelmäßige Viereckgestalt. Man nennt sie Stachelzellen, weil aus ihnen die vielen sie durchziehenden Epithelfasern nach allen Seiten wie Stacheln hervorstehen. Diese sie durchziehenden Fasern verbinden sie fest miteinander. Die ganze Masse der Stachelzellen bildet ein mehrschichtiges, allen Dehnungen und Stauchungen, jedem Druck von außen und Zug von innen stets elastisch nachgebendes zelliges Wirkwerk. Über den Stachelzellen, die den Hauptbestandteil der Epidermis bilden, beginnen die höchst sonderbaren Veränderungen, durch die aus der vollsaftigen Stachelzelle die flache trockene Hornzelle wird. Die Zelle wird platter, in ihr bilden sich stark glänzende Körner und Kugeln aus (Keratohyalin), die weiter außen wieder schwinden, es besteht eine stark lichtbrechende Schicht (Eleidin) und die Zelle trocknet zu einem ganz dünnen Schüppchen aus, das durch Luftgehalt glänzend und lichtbrechend, aber dabei durchscheinend wird, so daß durch sie hindurch die Farbe der tieferen Epidermisschichten, die durch bräunliche Pigmentkörnchen in der Keimschicht gebildet wird, und bei den hellen Menschenrassen Blut in den Coriumgefäßen hindurchscheint.

Die Epidermis ist an verschiedenen Stellen verschieden dick, am dicksten an den Fußsohlen und Zehen, den Handflächen und Fingern, den Knien, am dünnsten im Gesicht, besonders am Lippenrot, der Glansrenis, dem Brustwarzenhof.

Das unter der Epidermis liegende Corium ist im Gegensatz zur Epidermis fast rein faserig. Auch die Fasern des Coriums sind aus Zellen hervorgegangen, die in ihm wohlgehalten sind. Diese Zellen stellen aber nicht durch ihre mechanischen Eigentümlichkeiten den funktionierenden Bestandteil des Coriums dar. Dieser liegt vielmehr in ihren faserigen Abkömmlingen. Wir unterscheiden zwei Arten von Fasern: 1. die gewöhnlichen Bindegewebsfasern, 2. die elastischen Fasern.

Die gewöhnlichen Bindegewebsfasern der Lederhaut sind von verschiedener Dicke. Der Epidermis ganz dicht an liegt eine Schicht ganz besonders feiner Fasern. Sie bekleidet das Oberflächenepithel von unten, umscheidet die epithelialen Haarfollikel, indem sie an ihnen entlang in die Tiefe steigt, bildet den bindegewebigen Haarbalg, die Haarpapille mit ihrer Gefäßschlinge und ihren Nerven, enthält Gefäße und Nerven für den Haarbalg, umscheidet ebenso die Schweißdrüsen, welche sie auch mit Gefäßen umschlingt. Nach der Hautoberfläche hin



Abb. 11. Senkrechter Durchschnitt der Epidermis.

erhebt sich diese Schicht feinen Bindegewebes in flachen oder fingerförmig langen Fortsätzen, Papillen, und heißt deshalb der Papillarkörper. Die Papillen stellen die Raumauffüllungen zwischen den Epidermiszapfen dar, die als Haare, Schweißdrüsen und auch sonst vielfach tief in die Lederhaut hinabreichen. Diese Epidermis-

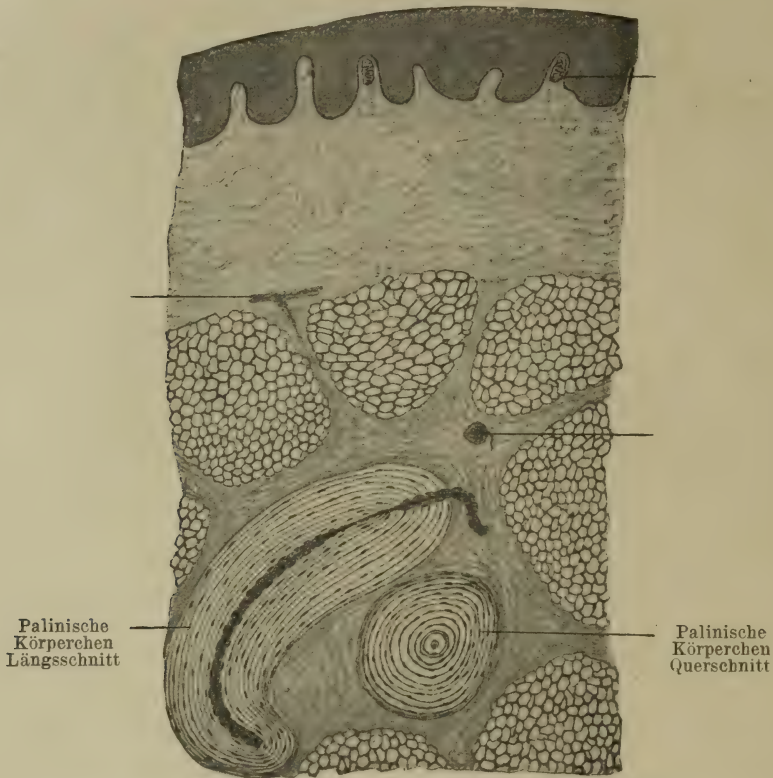


Abb. 12. Durchschnitt der Haut mit verschiedenen Arten der Hautnervenendigungen.

vorrangungen bilden, wenn man die abgelöste Epidermis von unten betrachtet, ein Leistennetzwerk, das Rete Malpighi. Für jede Hautstelle hat dieses Netz einen ganz bestimmten Bau, teils engmaschig, teils weiter, teils flach, teils stark hervorstehend. Feine Durchschnitte, an denen man den mikroskopischen Bau der Haut studiert, namentlich zur Hautoberfläche senkrecht geführte, ergeben die Durchschnitte des Netzes als Epidermiszapfen, Retezapfen. Durch diese netzartigen Hervorragungen wird die Unterfläche der Epidermis um ein vielfaches vergrößert, was für die Funktionen, Ernährung, Gefühl, von größter Bedeutung ist. Diesem positiven malpighischen Netz der Epidermis entspricht als Negativ die Oberfläche der Lederhaut mit ihren Papillen und Leisten, die in die Löcher des Netzes hineinpassen. Die Papillen sind besonders hoch und regelmäßig an den Lippen, den Finger- und Zehenunterflächen, den Handtellern und Fußsohlen, hoch aber unregelmäßig an der Gesichtshaut, flach und scheinbar unregelmäßig am übrigen Körper. In Wirklichkeit sind sie nirgends unregelmäßig, sondern überall das ganze Leben lang von der Form, wie die wachsende Epidermis sie in der für jede Hautstelle erforderlichen Gestalt geformt hat. Der Papillarkörper, der aus der feinfaserigen obersten Lederhautlage, Papillen und einer zusammenhängenden dünnen Basis der Papillen, besteht, führt die Gefäße und Nerven an die Oberhaut heran. Die Epidermis kann nur in einer gewissen, nur wenig Zellenlagen dicken Schicht

von der Lederhaut aus ernährt werden, denn sie selbst hat keine Gefäße. Ihr Stoffwechsel kommt nur von dem Saftstrom, der aus den Papillargefäßen in sie hinein und andererseits aus ihr wieder in die Lymphadern herausströmt, Nahrungsstoffe aufsaugend und verbrauchtes Material und wohl auch wichtige Stoffwechselprodukte in den Körper hineinführend. In der Papillenbasis verläuft das oberste Arterien- und Venennetz des Coriums; von den Arterien gehen aufsteigend Kapillaren an die Epidermis heran und ergießen sich, umbiegend, in die Venen. In den Papillen liegen auch, namentlich an Hand, Fuß, Lippen, Genitale, die großen Nervenendkörper.

Die Verbindung des Papillarkörpers mit der Epidermis ist sehr fest. Doch zieht weder eine Faser der Epidermis in den Papillarkörper hinab, noch zieht eine Bindegewebsfaser zwischen oder in die Epithelzellen hinauf. Es scheint eine Kittsubstanz Papillarkörper und Epidermis zu vereinen, die mechanischen Schädigungen gegenüber viel fester hält, als die Bindegewebsfasern untereinander und die Epithelfasern in sich selbst. Doch gibt es Stoffe, bei der Verbrennung, bei blasigen Hautkrankheiten (Pemphigus, Epidermolysis bullosa), welche den Zusammenhang von Epidermis und Papillarkörper an deren Grenze leicht und glatt zu lösen vermögen.

Unter dem Papillarkörper wird die Lederhaut derbfaserig, im allgemeinen querangeordnet, enthält die tieferen Gefäßnetze, die größeren Nerven, die Hautmuskeln, die sich an die Epidermis anheften. Unter der eigentlichen Lederhaut folgt das Unterhautzell- oder Fettgewebe, eine lockere Anordnung grober Bindegewebsstränge, in welche große Lappen aus Fettzellen eingelagert sind. Die Grenze des Unterhautgewebes ist nach unten da, wo derbe Faszien oder die harte Knochenhaut folgt, ganz scharf. Beim Hochheben eingeschnittener Haut sieht man hier unter dem Fett eine lockere wabige Gewebsschicht. An den Stellen, wo Muskeln keine derben Faszien haben, setzt es sich in deren dünne Bindegewebsbekleidung ohne scharfe Grenze fort. Nach der Lederhaut, nach oben hin, ist die Grenze unregelmäßiger, so daß einzelne Fettläppchen eine oberflächlichere Lage einnehmen. Der Fettkörper ist sehr verschieden stark ausgebildet, bei mageren Menschen fehlt er fast überall völlig und besteht nur aus wabigem Bindegewebe. Er hält sich aber auch bei allergrößter Abmagerung doch an den Wangen, an den Oberschenkeln, am Unterbauch in Spuren.

Die elastischen Fasern der Haut sind im Papillarkörper ebenfalls am feinsten, dicker im Corium. Sie bilden ein starreres Netzwerk als die gewöhnlichen Bindegewebsfasern und werden deshalb auch als Stützwerk oder Skelett der Haut bezeichnet. Sowohl das Bindegewebe selbst als auch alle bindegewebigen Organe (Gefäße, Nerven, Muskeln) sind von elastischen Fasern dicht durchzogen und gestützt. Nur die ganz dünnen Haargefäße, die Kapillaren, haben keine besondere elastische Haut und werden von den feinen elastischen Fasern des Papillarkörpers umgeben. Die Venen haben, je stärker sie sind, desto deutlicher einen oder mehrere elastische Querringe in ihrer mittleren Schicht. Die Arterien enthalten ein starkes elastisches reusenartiges Geflecht mit engen spitzwinkligen Längsmaschen; auf dem Querschnitt erscheint diese elastische Hülle als eine hochwellig gekrümmte zusammenhängende Membran. Die Lymphgefäße sind von einem Faserwerk umschieden, das von allen Seiten her an sie heranzieht, keine eigentliche Hülle, sondern ein Geflecht, welches durch seinen Zug das Lymphgefäß offen hält. Die Nerven werden von einem dünnen Geflecht elastischer Fasern um- und durchzogen. Besondere Bildungen stellen die Sehnen der glatten Hautmuskeln vor. Feine Fasern durchziehen diese Muskeln, an den zugespitzten Enden der Muskeln beginnt ein Bündel langer elastischer Fasern, die auseinanderstrahlend sie schräg an die Epidermisunterfläche ankleben. Ein dicker elastischer Faserschlauch umzieht den Haar-

follikel in seinem oberen Teil, der untere Teil ist von einer elastischen Membran eng eingeschidet. Die Schweißdrüsen sind von einem dichtaufliegenden weitmaschigen Korbgeflecht elastischer Fasern umspinnen.

Die Nerven der Haut sind z. T. Gefühlsnerven (sensible Nerven, aus den hinteren Wurzeln des Rückenmarks stammend), z. T. sympathische Nerven für die Blutgefäße, für die Sekretion der Schweißdrüsen, für Haarfollikel und Haarpapille und Bewegungsnerven für die Muskeln. Sie steigen aus den großen Nervenstämmen zur Haut auf. Ihre Endigung erfolgt teils mit besonderen großen Endorganen, Meißnersche und Krausesche Körperchen in den Papillen der Haut, besonders an den Tastflächen von Hand und Fuß, Pacinische Körperchen im subkutanen Gewebe der Hohlhand, der Fußsohle, des Penis. Teils enden die Nerven mit einzelligen Endorganen, die sich als sogenannte Tastmenisken den Epithelzellen von unten anlegen und vermutlich selbst epitheliale Bildungen sind, von denen aus freie Fasern in die Epidermis hineinziehen, teils ohne Tastzellen mit freien oder knöpfchenförmigen, öfters zu größeren Mengen vereinten Gebilden unter der Epidermis oder in den höheren Epidermiszellen. Ein besonderes epitheliales Organ mit einer großen Menge feiner frei oder in Menisken endigenden Nerven ist die mit bloßem Auge an der Hautoberfläche sichtbare scheibenförmige, bis stecknadelkopfgroße Haarscheibe neben den Follikelöffnungen. Diese eigentümlichen Bildungen sitzen besonders an den Beugeseiten der Arme, am Rücken, den Schultern und am Bauch.

Die Blutgefäße der Haut sind in drei Etagen geordnet, zwischen denen senkrechte Verbindungsäste auf- und absteigen.

An der Epidermis hängen Haare und Drüsen in das Corium hinab, verschieden dicht an den verschiedenen Hautstellen. Haare fehlen nur an den Finger- und Zehenendgliedern, an den Handtellern, Fußsohlen und den Beuge- und Seitenflächen der Finger und Zehen. Die Beugeseiten der Finger, Zehen, Hände und Füße sind dafür mit dichten Reihen von Schweißdrüsen besetzt, welchen auf den Kämmen der dort sichtbaren feinen Streifchen (den Bertillonschen Linien) ausmünden. Die Schweißdrüsen stellen lange, in die Lederhaut hinabreichende Schläuche dar, die in dicht gewundene Knäuel ausgehen. Diese Schlauchknäuel sind die absondernden Teile der Schweißdrüse. Sie bestehen aus einer inneren Schicht von hohen absondernden Drüsenzellen und einer äußeren Lage von flachen, als Muskeln gedeuteten Zellen. Eine strukturelose Membran grenzt die Drüse scharf vom Corium ab, welches sie mit einem Netz elastischer Fasern umspinnt. Vielfach reichen die Schweißdrüsen bis in das subkutane Fettgewebe hinunter. Die zwischen dem Schweißdrüsenknäuel und der Oberflächenepidermis senkrecht aufsteigenden Schweißdrüsenausführungsgänge werden von zwei Lagen ziemlich gleichaussehender Epithelzellen gebildet. Sie durchbrechen, von keratohyalinhaltigen Zellen ausgekleidet, die Oberflächenepidermis in schraubenförmiger Windung. Die Hand- und Fußschweißdrüsen sind sehr groß; nur diejenigen um den After, am Hodensack und den Leisten sowie besonders die Drüsen der Achselhöhle sind größer, die letzteren füllen als dicke platte Lage die Achselhöhle aus, sondern vielfach gefärbten Schweiß ab und besitzen große Neigung zu Mikrokokkeninfektionen (Achseldrüsenabszesse). Die Schweißdrüsen des übrigen Körpers sind kleiner. Sie münden in ziemlich regelmäßigen Zwischenräumen frei an der Hautoberfläche aus und sind zahlreicher als die Haarfollikel. Nur an den wenigen Stellen, wo die Drüsen größer sind, sowie an den Montgomeryschen Knötchen des Brustwarzenhofs münden sie nach dem von der Haut der Tiere bekannten Schema in den Haarbalg selbst.

Die Haare sind, bis auf die haarlosen Stellen der Hände und Füße, über die

ganze Haut verteilt, haben aber an den verschiedenen Stellen sehr verschiedene Stärke. Freilich ist die ursprüngliche Anlage der Haare über den ganzen Körper hin gleich, und die verschiedene Gestaltung erfolgt erst nach der Geburt durch das ganze Leben hin. Die ersten Haaranlagen sind schon bei ganz kleinen Embryonen, von 2 cm Länge an, erkennbar an Augenbrauengegend und Lippen. Die erste Anlage der Haare führt zur völlig fertigen Ausbildung eines gleichmäßigen Haarkleides, das vom 8. Fetalmonat an auf einmal total wieder abstirbt und mauserungsartig bis etwa zum 8. Lebensmonat durch neue Haare ersetzt wird. Dieses zusammenentstandene und zusammenabsterbende erste Haarkleid nennen wir das fetale Flaumhaarkleid oder die fetale Lanugo. Es kennzeichnet sich dadurch, daß alle seine Haare ziemlich gleich lang und gleich dick sind; der Kopf ist kürzer, der übrige Körper viel länger behaart als im späteren Kindesalter. Nicht selten stellt noch bei der Geburt der kindliche Körper sich wie mit einem flaumigen Pelz bekleidet, der Kopf mit eigentümlich starr abstehenden Haaren bedeckt dar. Dieses fetale Flaumhaarkleid ist bei den meisten Menschenrassen dunkel. Bei Australiern soll es goldgelb sein. Es enthält bereits sämtliche Haarbälge, die überhaupt am menschlichen Körper sich bilden, weitere Neubildung von Haarfollikeln im späteren Leben kommt nicht vor. Nach einer gewissen Zeit hört jedes Haar zu wachsen auf, es löst sich von dem Keimboden, von dem aus es wuchs, der Haar-matrix, und diese beginnt alsbald Anstalten zur Bildung eines neuen, meist etwas anders gestalteten Haares zu machen. Auf diese Weise kommen die durch das ganze Leben hindurch sich verändernden Haare zustande. Der Haarkeimboden bleibt aber in jedem Haarfollikel derselbe vom Anfang bis zum Tode. Es gibt keine neuen Haarkeime das ganze Leben lang.

Die Entstehung der Haare ist der interessanteste aller Bildungsvorgänge in der menschlichen Haut. In der noch sehr dünnen, meist nur zwei Zellenlagen (Keimschicht unten und Periderm oben) dicken Epidermis des jungen Embryos teilen sich an bestimmten Stellen die Zellen lebhafter, steiler aufgerichtete Zellen stehen hier dichter nebeneinander. Sie haben bald in der geraden Unterfläche der Epidermis keinen Platz mehr, und diese buchtet sich nach unten vor. Diese Stellen nennt man die Haarkeime. Sie stehen in bestimmtem Abstand voneinander. Da diese Abstände mit dem Körperwachstum sich vergrößern, wird Platz für neue Haarkeime, so daß dann jüngere und ältere, schon weitervorgeschrittene Haaranlagen nebeneinander stehen, bis alle zur vollkommenen Ausbildung gediehen sind. Im Haarkeim vermehren sich die Zellen immer weiter, der Haarkeim bildet einen länglichen Haarzapfen und rückt tief in das Corium hinab. Das Bindegewebe um diese Zapfen herum bleibt nicht untätig. Das verlängerte und vermehrte Epithel des Haarzapfens beansprucht eine andere Ernährung als die dünne flachliegende Oberflächenepidermis. Um den Haarzapfen herum, namentlich an seinem unteren Pol, vermehren sich die Bindegewebszellen, es nähert sich ein Blutgefäß, dieses legt sich dem unteren Ende des Haarzapfens an und wird von ihm umwachsen in der Form, wie der Fuß eines Pilzes von dessen Haube bedeckt ist. Der umwachsene Bindegewebssteil heißt die Haarpapille. Sie und die sie bedeckende Epithellage, die durch die Umwachsung des Gefäßes eingestülpt erscheint, sind der Grundstock der Haarbildung. Ihr Vorhandensein ist Vorbedingung für die Entstehung des Haares, ihre Vernichtung zerstört jede Aussicht auf Haarwachstum. Von den die Papille überdeckenden Epithelzellen geht eine Zellbildung aus, die dieselbe Richtung nimmt, wie sie allen Epidermiszellen eigen ist, nämlich nach außen, der Hautoberfläche zu. Daß die Zellen des Haarzapfens nach unten, in das Corium hinein, gingen, liegt an der ihnen von der Natur auferlegten Anlage. Wirkliches Wachsen der Epidermis geht immer nach oben. Die Wände des

Haarzapfens (der jetzt Haarfollikel heißt), schieben ihre neugebildeten Zellen schräg nach oben in das Lumen des Zapfens hinein, die am Grunde des Zapfens liegenden Haarkeimzellen schieben ihre Abkömmlinge senkrecht nach oben. Nur handelt es sich hier um eine tiefere Etage als bei der Keimschicht der Oberflächenepidermis und um stark veränderte Zellen durch die Anlage, die der Haarfollikel besitzt. Das Haar ist im Haarfollikel ein viel komplizierteres Gebilde als außerhalb. Es entsteht mit den für seine Form und sein Festhaften notwendigen Scheiden. Das Epithel des Haarfollikels, welches durch das von unten nach oben hindurchwachsende Haar ausgehöhlt wird, nennen wir die äußere Wurzelscheide. Durch sie hindurch tritt das Haar und ein System von Schalen, die das Haar umscheiden, die innere Wurzelscheide oder Haarscheide. Sie besteht aus mehreren einfachen Zellagen. Zuerst bildet sich deren äußerste, die Henlesche Scheide, und bohrt sich, durch Verhornung hart geworden, zwischen den Zellen des noch soliden Haarzapfens als spitze Düte nach oben. Nach innen von ihr entstehen die inneren Schichten der Haarscheide, die durch Zapfen mit der Henleschen Schicht unlösbar verbundene weichere Huxleysche Scheide und die Cuticula der Haarscheide. Von dieser dreifachen Scheide elastisch umpreßt erhält das Haar seine Gestalt. Die Zellen der Scheidencuticula sind mit ihren scharfen Rändern nach unten innen gerichtet und sind mit der äußeren Lage des Haares, der Haarcuticula, vieltausendfach eng verzahnt. Das Haar besteht, wie die Haarscheide, aus drei Lagen, deren innerste, das Haarmark, aber in dünneren Haaren fehlt. Die äußerste dieser drei Lagen, die Haarcuticula, ist ebenfalls nur eine einfache Zellage. Die äußeren Ränder ihrer Zellen stehen, entgegengesetzt der Richtung der Zellen der Scheidencuticula, nach außen oben, so daß ihre oberen Ränder genau in den Raum unter die unteren Ränder der Scheidencuticulazellen hineinpassen. Durch diese Verzahnung sind Haar und Haarscheide so fest verbunden, daß beide nur miteinander nach oben wachsen können. Die Haarcuticula ist dem Haare so fest aufgewachsen, daß sie nicht von ihm abgelöst werden kann. Zuinnerst entsteht auf der Haarmatrix das Haar, das dichteste Gebilde des ganzen Systems. Es besteht aus vielen verhornten und Farbstoffkörnchen enthaltenden eng verbundenen Zellen als ein äußerst solider Faden. Diesen Teil des Haares nennt man die Haarrinde. Aus den innersten Zellen der Haarmatrix entsteht bei dicken Haaren (Bart-, Augen-, Körper- und vielen Kopfharen) ein besonderer lockerer zentraler Strang, das Haarmark.

Dieser ganze komplizierte Apparat, Haarscheide und Haar, wird durch immer erneute Teilung der Haarmatrixzellen durch den Haarfollikel hindurch nach oben geschoben. Das Haar der ersten Haaranlage (fetales Lanugohaar) findet vor dem Austritt aus der Epidermis einen verhornten Gang in dieser vor, den Haarkanal, der schräg bis flach in der Epidermis, gleichsam auf das kommende Haar wartend, entstanden ist. Ihn benutzt die kegelförmige Spitze der Haarscheide, durchbohrt ihn und blättert bei dieser Bohrarbeit auf. Nur das solider gebaute Haar selbst tritt nach außen und wird von unten her immer nachgeschoben. Der Haarkanal fehlt bei späteren Haaranlagen meistens, wenn das neue Haar nur an dem alten entlang durch den schon einmal gebahnten Kanal des Follikels hindurch geht.

So haben wir also das Haar mit seinen Scheiden im Haarfollikel, in ewiger Bewegung, nie als ruhendes fertiges Gebilde. Denn auch das ausgewachsene Haar macht beim Absterben gewisse ganz genau geregelte Phasen durch. Die Lebensdauer der Haare ist sehr verschieden. Beim Menschen ist der Wechsel nicht an die Jahreszeit gebunden, wie bei vielen Säugetieren, deren meiste Haare Saisonhaare sind, im Herbst und im Frühjahr mauserungsartig alle auf einmal ausgestoßen und durch die neuen Winter- oder Sommerhaare ersetzt werden. Aber

auch bei den Tieren mit Haarwechsel bestehen gewisse Haare ohne diesen über die Grenzen der Jahreszeit hinüber (Mähnen-Schwanzhaar, einzelne starke Haare des Pelzes). Die Haare des schwachbehaarten Menschen mögen nur diesen nicht mausernden Tierhaaren entsprechen.

Das Haar ist ein langspindeliges Gebilde. Es ist im Anfang dünn (Haar spitze), nimmt schnell an Stärke zu, besteht eine Zeitlang in ebenmäßiger Stärke (Haarschaft) und wird dann wieder dünner, ganz allmählich und nie so dünn wie die Spitze ist, bis zum Absterben (Haarende). Das Absterben ist nicht gleichbedeutend mit Haarausfall. Es bedeutet nur Aufhören des Wachsens, Ablösung von der Haarmatrix, die sich alsbald zur Bildung eines neuen Haares zurückzieht, und feste Verankerung inmitten der äußeren Wurzelscheide. Die Stelle, wo dies geschieht, ist von Unna das Haarbeet benannt worden. Hier treten außen an der äußeren Wurzelscheide eine oder mehrere Epithelhervorragungen heraus. Sie sind schon im ganz jungen Follikelbildungsstadium angelegt (Haarwulst). Sie können so groß sein, daß die Ernährungsflüssigkeit von der Lederhaut her sie nicht ganz erhalten kann. Dann verhornen sie in ihrer Mitte und bilden kleine niedliche Hornperlen. Von diesem Wulst zieht der glatte Haarmuskel, *Musculus arrector pili*, schräg zur Unterflache der Oberflächenepidermis herauf. Er befestigt sich an ihr mit einer Sehne aus elastischen Fasern. In dem Dreieck zwischen Haarfollikel, Muskeln und Hautoberfläche liegen zwei wichtige Organe, die Talgdrüse und — manchmal — die Haarscheibe. Die Talgdrüse entsteht über dem Wulst aus den Zellen der äußeren Wurzelscheide. Sie besteht aus großen, maschigen Zellen voller Fetttropfen und mündet an einer verengten Stelle (Isthmus) in die Follikelöffnung ein. Sie fettet das Haar ein, denn dieses lange, an der Luft austrocknende Gebilde bedarf der Einölung zum Schutz gegen Bruch. Wird das Kopfhaar durch unsere Reinlichkeit zu sehr entfettet, so vermehrt sich die Fettabsonderung der Talgdrüsen in entsprechendem, uns aber mißfallenden Maße und erzeugt den als *Seborrhoe* bezeichneten Zustand. Die Haarscheibe ist ein rundliches, mit bloßem Auge sichtbares Gebilde der Oberflächenepidermis, ein Sinnesorgan noch unbekannter Funktion mit sehr vielen Nerven, die sich von den Nerven des Haarfollikels abzweigen.

Beim Absterben wandelt der während des Wachstums feuchte stark pigmentierte Wurzelteil des Haares (Haarzwiebel des Papillenhaares) sich in ein weißes Knötchen um (Kolbenhaar), das — wie einen Zwirnsfaden der Knoten — das Haar so lange, wochen- bis monatelang, festhält, bis ein neues Haar den hermetisch geschlossenen Follikel durchbricht, Luft macht und dadurch das alte Haar lockert. Kein Haar fällt von selbst aus. Alle werden durch mechanische Wirkungen, Reibungen, Waschen, Kämmen, Bürsten entfernt, nachdem sie schon lange abgestorben waren. Papillenhaare fallen nicht aus.

Die anatomischen Verhältnisse und die Wachstumsvorgänge unterscheiden sich nach Stärke und Zeitdauer bei den vielen verschiedenen Haararten des Körpers. Wir unterscheiden folgende große Haargruppen.

1. Flaum- oder Lanugohaare. Ihre Form, die während des ganzen Kindesalters, bei vielen Frauen das ganze Leben lang besteht, ist kleiner als die der fetalen Lanugo. Ihre erste Generation entsteht durch einen Artwechsel nach dem Ausfall der fetalen Lanugo. Doch kommt es vor, daß die Lanugo fetalis ihre Art nicht nach der Mauserung wechselt, daß vielmehr nach ihrem Ausfall wieder dieselben längeren, ja sogar viel längere Lanugohaare derselben Art wachsen. Menschen mit dieser Anomalie behalten die fetale Lanugo, stark verlängert, rotblond, im späteren Alter bräunlich, als einzige Haarart ihr Leben lang am ganzen Körper (sog. Hunde- oder Affenmenschen). Diese Mißbildung ist erblich. Bei anderen

Kindern bleibt bis zur Pubertät eine längere Lanugoform namentlich an Armen, Beinen, Rücken weiter, von der aber nicht wahrscheinlich ist, daß es sich um dieselbe Haarart wie bei der fetalen Lanugo handelt. Es kommt auch (fast ebenso selten wie das Persistieren der fetalen Haarart) vor, daß nach dem Ausfall des fetalen Haarkleides gar keine neuen Haare nachwachsen, das nennt man angeborene Kahlheit. In noch selteneren Fällen fehlen Haaranlagen überhaupt, zuweilen neben völligem Schweißdrüsenmangel.

2. Mit der Pubertät wandelt sich, namentlich beim männlichen Geschlecht, die kindliche Lanugo in eine derbere und dunklere Lanugoform um. Bei der Frau braucht davon nichts zu merken zu sein. Ja es kommt vor, daß zarte Frauenhaut mit zunehmendem Alter immer haarloser wird. Im allgemeinen aber verstärkt sich beim Manne viel mehr als bei der Frau, wenigstens stellenweise, das Lanugo-haar mehr und mehr. Diese Verstärkung geht im Laufe der Jahrzehnte so weit, daß bis 8 cm lange, dunkle, dicke Haare entstehen (Körperhaare). Regelmäßig ist dies der Fall, im 12.—15. Jahre beginnend, an den Geschlechtsteilen (Mons pubis, Labia majora, Hodensack), am After, an den Achselhöhlen, beim Manne viel stärker als bei der Frau um die Brustwarzen, an der Brustmitte, an den Seiten des Rückens und an Armen und Beinen, noch später, oft erst gegen das 40. Jahr auch sonst am Körper. Die farbigen Rassen (mit Ausnahme der Australier) bleiben kahler als die weiße Rasse. Beim Europäer, bei den semitischen Völkern, den Ainos ist die Behaarung des Körpers oft so stark, daß Männer mit allgemeiner Pelzbildung ähnlich den Menschenaffen vorkommen. Andere wieder bleiben bis auf Achsel- und Pubeshaare haarlos am ganzen Körper. Als seltene Abnormität tritt, anscheinend öfter bei Frauen, eine fellartige Hypertrichosis ein, wie bei den Hundemenschen, aber aus starken langen Körperhaaren gebildet. Die Körperhaare sind selten gerade und straff (schlichtes Haar), meistens wellig, von abgeflachtem Querschnitt. Ihre Wuchsdauer beträgt $\frac{1}{2}$ —1 Jahr, an den Pubeshaaren wohl noch länger. Nach ihrem Ausfall kann ein $\frac{1}{4}$ jähriger Zwischenraum eintreten, ehe ein neues Haar von derselben Papille aus die Haut durchbohrt.

3. Zur späteren Pubertätszeit entwickelt sich aus der Lanugo des Gesichts der Bart, regelmäßig beim Mann, seltener und von schwächerer Ausbildung bei der Frau. Erst wird die Gesichtslanugo in der Gegend des späteren Bartes, Oberlippe, Kinn und Wangen, durch eine stärkere und dunklere, aber noch weiche Haarform ersetzt, nach dem Ausfall dieser Haare erscheinen stärkere, bis unter dauerndem qualitativen Haarwechsel der richtige starre Bart entstanden ist. Bei manchen Knaben beginnt die Bartbildung schon im 13. Jahre, bei anderen nicht vor dem 18.—20. Jahre. Doch ist die völlige Ausbildung des Bartes selten vor dem 30. Jahre ganz fertig, oft erst viel später, bis gegen das 50. Jahr. Ebenso entwickelt sich zur Zeit des Klimakteriums bei der Frau oft ein stärkerer bartartiger Haarwuchs an Oberlippe, Kinn und Wangen. Dies deutet auf die Wichtigkeit der Geschlechtsdrüsenfunktion für dieses Charakteristikum des Geschlechts hin. Der Hodenlosgeborene bleibt bartlos, da ihm die spezifische, bartbildungsanregende Funktion der Geschlechtsdrüse fehlt, und die alte Frau neigt zur Behaarung, weil die bartbildungshemmende Wirkung des Eierstocks versagt.

Die Bartbildung ist bei europäischen und semitischen Rassen sowie bei den australischen Stämmen mit Papua und Mikronesiern weit stärker als bei Malayen, Mongolen, Indianern und Negern.

Die Länge des Bartes ist sehr verschieden. Er kann, wenn auch selten, über meterlang werden, wird meistens 20—40 cm lang am Backenbart, kaum über 10 cm lang am Schnurrbart. Die Haare sind dick, marklufthaltig, starr, von ovalem, bohnenförmigen oder unregelmäßigem mehrkantigen Querschnitt, nicht überall

gleich, an Spitze und Ende stets rund. Das lange Barthaar ist etwas gewellt, fast immer um seine Längsachse flach gedreht. Die Farbe ist oft etwas heller, mit häufig rötlichem Tone, als das Kopfhhaar. Die Grenze ist fast immer scharf mehr oder weniger weit gegen die Wangen hin und stets ganz scharf vor, unter und hinter dem Ohr. An den Schläfen ist nicht selten ein mehr oder weniger breites gemeinsam von Kopfhhaar und Barthaar bestandenes Gebiet vorhanden. Am Halse erreicht der Bart nach hinten selten die Kopfhhaargrenze vollkommen (lanugobesetztes Gebiet von etwa 2—5 cm Breite), nach unten geht er am Halse vorn nur selten in den nach oben streichenden Bruststrom der Körperhaare über. Meist ist auch hier die Grenze gegen einen Lanugobezirk vollkommen scharf. Vor und unter dem Ohr befindet sich ein 5—10 mm breiter Lanugobezirk. Auch der Bart der Frau kann als Abnormität eine sehr erhebliche Länge erreichen, wie sich zur Schau stellende bärtige Damen gezeigt haben. Meistens handelt es sich nur um höchstens 5 cm lange krause Haare.

4. Das Gesicht trägt noch andere Haare als den Bart, und zwar bei beiden Geschlechtern: Augenbrauen und Wimpern, einander ziemlich ähnliche Haare in der Umgebung des Auges. Ihre Länge beträgt 10—20 mm. Sie wachsen etwa 30 Tage lang, stehen im Kolbenhaarstadium noch etwa 60 Tage in der Haut und fallen dann aus, so daß im Laufe des Jahres bis zu vier Haare auf jeder Papille entstehen. Da das Oberlid etwa 150 Cilien, das Unterlid etwas weniger, jede Augenbraue viel mehr enthält, so fallen jährlich in der Norm viele hunderte von Haaren im Gesicht aus: was bei den Klagen über starken Ausfall der Wimpern und Brauen zu berücksichtigen ist. In den Ohren und am Naseneingang befinden sich zu stärkerem Wachstum neigende Lanugohärchen, die bei Männern vom erwachsenen Alter an zu starken Büscheln aus öfters 2—3 cm langgewundenen dunklen Haaren auswachsen.

5. Auf dem Kopf entsteht die wichtigste Haarart, das Kopfhhaar, *Capillitium*. Das Kopfhhaar des Menschen ist von allem anderen Haar verschieden, namentlich durch seine Länge. Sogar bei den kurzbehaarten Negern, Buschmännern und Negritos ist es das längste und hauptsächlichste Haar des ganzen Körpers. Es entspricht in seinem Sitz der in der Säugetierwelt weitverbreiteten Mähnenbildung von der Stirn an bis zum Ansatz des Halses an dem Körper (Pferd, Löwe). Das Kopfhhaar ist je nach der Menschenrasse verschieden in die Kopfhhaut eingepflanzt, fast senkrecht bei straffhaarigen Völkern (Mongolen), fast quer mit türkensäbelartiger Krümmung bei den kraushaarigen und wollhaarigen Völkern (Neger und Buschmann). Beim schlicht- bis gewellthhaarigen Europäer durchdringt der mehr oder weniger flachgeschwungene Kopfhhaarfollikel die derbe Kopfschwarte schräg im Winkel von 40—70°. Die für den Menschen typische Dreihaargruppe ist hier am seltensten nachweisbar. Die Haare stehen büschelweise in kleinerer Zahl, 2—7, nahe beieinander mit kleinen Zwischenräumen zwischen diesen engeren Gruppen. Am Nacken ist, wenigstens in der fetalen Anlage, eine quincunxförmige Anordnung der Haargruppen beobachtet worden. Beim Europäer ist das Kopfhhaar der Frau erheblich länger und im Einzelhaar stärker als das des Mannes. Das längste weibliche Kopfhhaar, das ich gesehen habe, reichte bei einer 175 cm großen Frau bis fast auf die Erde, doch ist noch längeres Haar (auch beim Manne) beschrieben worden. Es handelt sich hierbei nur um ganz seltene Ausnahmen. Haarlängen von 150 cm sind sehr selten, 130 cm nicht häufig. Weibliches Kopfhhaar von mehr als 1 m Länge ist gewöhnlich. Das Kopfhhaar hat eine 5—10 cm lange Spitze, einen $\frac{3}{4}$ (manchmal nur die Hälfte) einnehmenden gleichmäßig dicken Schaft und einen sehr allmählich sich verdünnenden und aufhellenden Endteil, in welchem auch das Mark, wenn eine gewisse Verdünnung erreicht ist,

aufhört. Die Dicke des Kopfhaares ist geringer als die des Körperhaares, je nach seiner Dicke ist es markhaltig oder marklos, ohne daß der Markgehalt einen Schluß auf die Wachstumsenergie des Haares abgäbe. Manches Capillitium ist völlig marklos und doch ausdauernd. Erst mit dem Ergrauen wird das Haar in höherem Grade markhaltig. Die Farbe des Kopfhaares wechselt von dunkelstem schwarz-

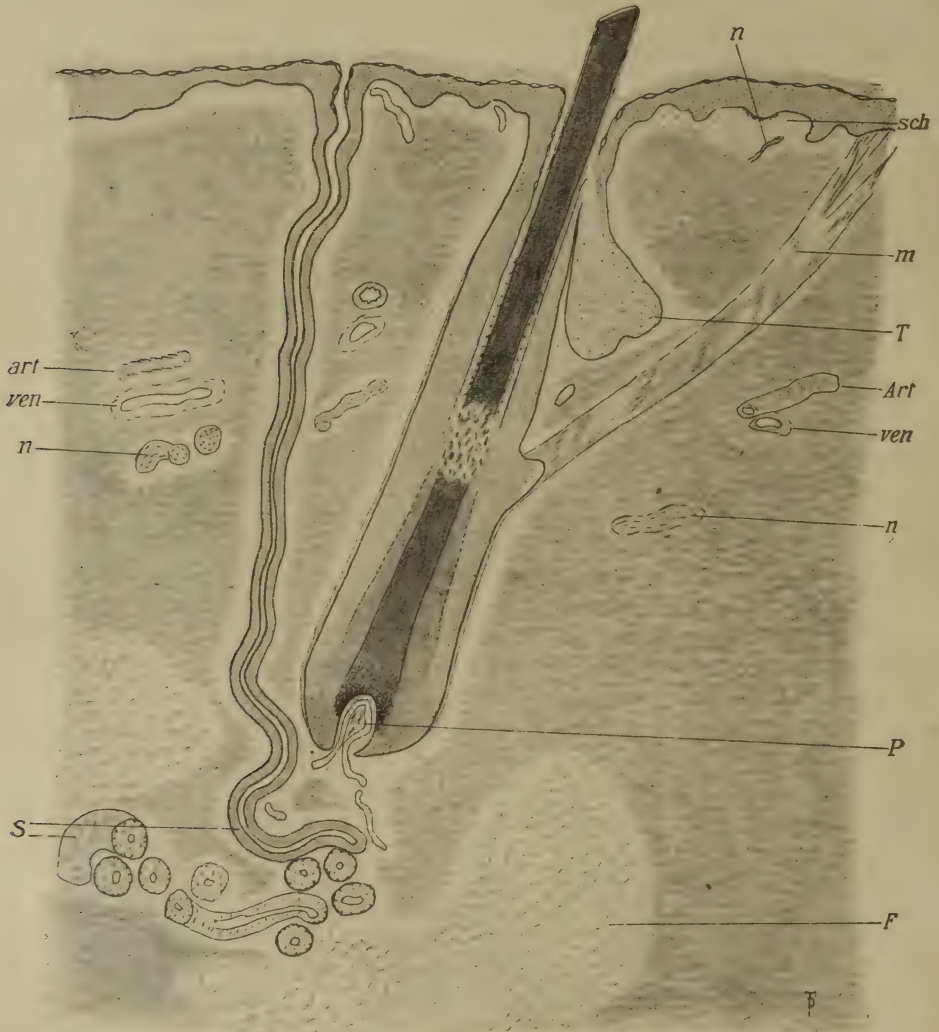


Abb. 13. Längsdurchschnitt durch ein Haar mit Talgdrüse T, musculus arrector pili m, Haarscheibe sch und Papille P, Art Arterie, ven Vene, n Nerv, F Fettgewebe, S Schweißdrüsen. Zu beachten: 1. Die Verzahnung des Haaroberhäutchens mit dem Oberhäutchen der Haarscheide. 2. Die stückweise dargestellte Henlesche Scheide, durch deren Netzwerk das noch weiche Haar hindurchgepreßt wird.

blau erscheinenden Braun bis zum hellsten Weißblond je nach Rasse, Familie und Alter, wobei ein Dunklerwerden vom 20. Lebensjahr an die Regel, von der frühesten Kindheit an häufig ist. An das Blond schließen sich rötliche Töne an bis zum richtigen Fuchsrot. Für schwarzes Haar können in sonst schwarzbehaarten Familien rote Farben als Defektbildung eintreten. Ob das Rot eine eigene diffuse Farbe, oder wie die Reihe der braunen Töne auch nur durch braune Pigmentkörnchen

in der gelblichen Grundfarbe der Hornfibrillen erzeugt wird, ist noch nicht entschieden. Aus schwarzem Haar lassen sich durch teilweise Wasserstoffsuperoxydentfärbung die natürlichst erscheinenden und schönsten roten Töne, von braunrot bis gelbrot, je nach der Grundfarbe des Haares, erzeugen. Der Durchschnitt des Kopfhaares ist an der Spitze und am Endteil rund, im Bereich des Schaftes ist er stets etwas abgeplattet, häufig sogar sehr flach bis bohnenförmig. Mehrfacher Durchschnitt desselben Haares an verschiedenen Stellen kann sehr wechselnde Querschnittsgestalten ergeben. Je flacher ein Haar ist, desto mehr Neigung zu welliger Krümmung und zur Kräuselung hat es und desto häufiger zeigt sich an ihm eine Längsdrehung. Diese erscheint beim Durchziehen zwischen Daumen und Zeigefinger für das Gefühl als Knötchen, ist aber keins, sondern nur die deutlich fühlbare Drehungsstelle. Wirkliche knotige Verdickungen im Kopfhaar gibt es als normale Bildung nicht. Das Kopfhaar ist ein sehr festes Gebilde. Es bedarf eines erheblichen Zugs, um es zu zerreißen. Es läßt sich um eine erhebliche Strecke dehnen und kehrt wieder auf seine alte Länge zurück, ist also sehr elastisch. Es ist biegsam, ohne zu brechen. Andauerndes Austrocknen (namentlich jahrelang fortgesetztes häufiges Waschen) macht es brüchig, oft bis zu 20 cm von der Kopfhaut an, bis wohin die normale Einfettung und Geschmeidigmachung durch das Talgdrüsensekret reicht. Das Kopfhaar wächst 0,3—0,5 mm täglich, etwa 10—15 mm im Monat, 12—18 cm im Jahr. 60 cm langes Kopfhaar ist also 4—5 Jahre alt, meistens älter, da die Spitze des langen Haares der Regel nach abbricht. Der Haarwechsel des nach der fetalen Mauserung entstandenen Haares beginnt unter normalen Verhältnissen nicht vor 12—15 Jahren, oft noch später. Indessen wird die Kopfhaut in der Kindheit durch so viele Krankheiten (namentlich fieberhafte Infektionskrankheiten) mitbetroffen, daß es nur wenige Menschen mit unbeschädigtem Kopfhaar gibt: denn jedem Fieber fällt ein erheblicher Teil der Haare zum Opfer, manche Krankheiten (Typhus, Rose, Grippe) erzeugen geradezu Mauserungen mit totalem Ausfall und totalem Neuwuchs. Durch lokale Erkrankungen wird bei den meisten Menschen unserer Breiten die Kopfhaut so geschädigt, daß das männliche Kopfhaar gegen das 30. Jahr (oft früher) deutlich lichter, das weibliche kürzer wird.

Ein weiteres Anhangsgebilde der Haut sind die Nägel. Sie bedecken den Endteil der Endphalanx aller Finger und Zehen und stellen harte, festangewachsene Hornplatten von andauerndem Wachstum, ohne Unterbrechung, durch das ganze Leben dar. Ihre Wurzel beginnt in einer Hautfalte, dem hinteren Falz, und erstreckt sich bis zu einem halbmondförmigen Bogen, dem Vorderrand der Lunula, nach vorn. Die Lunula ist als weißeres Kreissegment am hinteren Nagelrand zu sehen, fehlt sehr selten am Daumen, häufiger schon am Zeigefinger und so immer häufiger bis zum kleinen Finger. Indessen haben viele Menschen an allen 10 Fingern eine große Lunula. An der großen Zehe ist sie selten zu sehen, weit seltener an der zweiten Zehe, so gut wie nie an der 3.—5. Zehe. Von der genannten Fläche aus wächst der Nagel, vom hinteren scharfen Rande an sich allmählich verdickend, nach vorn als beiderseits gerade begrenzte Platte über das Nagelbett hin, seitlich durch die seitlichen Nagelfalze geführt, und löst sich erst an den Fingerspitzen zum freien Teil des Nagelblatts ab. Unter diesem liegt ein Querwulst. Die hintere Nageltasche ist ebenfalls durch eine flache wulstförmige Falte begrenzt, unter der eine mehr oder weniger weit auf den Nagel sich erstreckende Hornlamelle hervorkommt. Der Daumennagel ist an der Hand meistens der größte, selten übersteigt der Nagel des Mittel- oder Ringfingers seine Länge, aber nie seine Breite. Die Länge der Fingernägel schwankt beim Manne zwischen 12—20 mm, der Frauenfingernagel ist kleiner. Der kleine Fingernagel ist stets der kürzeste und schmalste.

Das Nagelblatt ist stark quergekrümmt, am stärksten am 4. und 5. Finger, am wenigsten am Daumen. Die Krümmung schwankt von ganz gering bis fast halbkreisförmig. Die Längskrümmung ist sehr verschieden, am stärksten stets am Zeigefinger, am geringsten am Daumen. Der Großzehennagel ist stets viel größer als der an den übrigen Zehen, deren Größe der Reihe nach bis zum Kleinzehennagel, der oft sehr verkümmert ist, abnimmt. Das Nagelblatt ist mattglänzend, meistens leicht, oft stark längsgestreift. Es ist stets gelblich hornfarben, nie von Pigment gefärbt. Da es durchscheinend ist, leuchtet unterliegendes Pigment (dunkle Rassen) oder Blut (Europäer) hindurch. Unterbrechung des Nagelwachstums ist stets

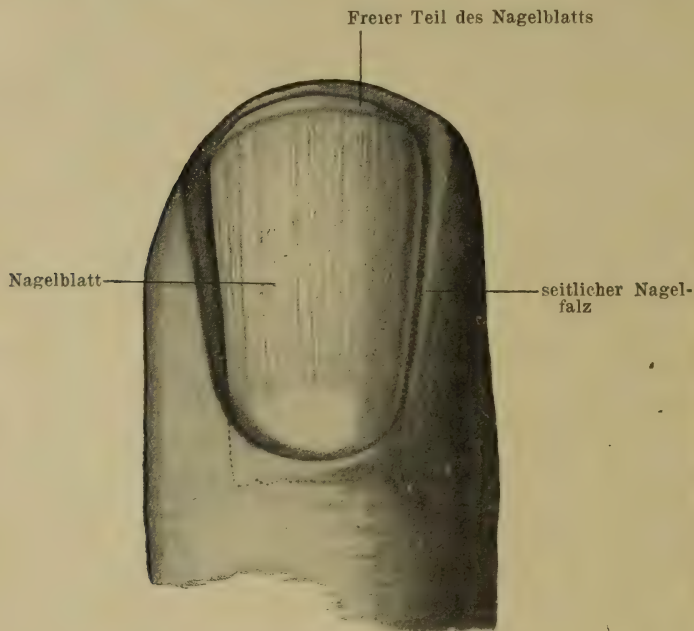


Abb. 14. Nagelglied eines Fingers.

Lunulabezirk des Nagels.

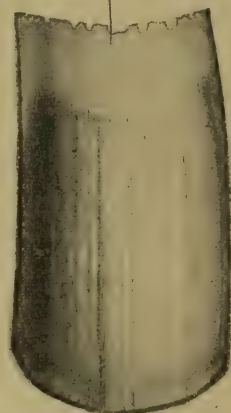


Abb. 15. Nagel.

krankhaft, in Gestalt von Querfurchen (Beausche Linien) bis zur Unterbrechung des Wachstums durch allgemeine fieberhafte Krankheiten und Wechsel der Handtätigkeit (starker Unterschied zwischen Nagelkrümmung bei schwerer Arbeit und flachem Nagel bei Ruhe). Querstübe entstehen bei lokaler Hand- und Armerkrankung, Unterbrechung des Wachstums durch Fingererkrankung. Die flachen, dünnen Nägel der Kinder verstärken sich, beim Manne bedeutend mehr als bei der Frau in der Pubertät, erhalten dicke, oft perlenartig gestaltete Längswülste im Alter. Jede Erkrankung der Nagelwurzel, die mit partieller Zerstörung einhergeht, erzeugt eine den Rest des Lebens bestehen bleibende Nagelverbildung (weiße Längsstreifen durch vermehrten Luftgehalt, Längsgruben). Leichtere Verletzungen der Nagelwurzel (übertriebene Nagelpflege) erzeugen quere weiße Flecke.

Literatur.

- Rabl, Histologie der normalen Haut, in Mraceks Handbuch der Hautkrankheiten, Bd. 1, Wien, A. Hölder, 1902.
 Rauber-Kopsch, Lehrbuch der Anatomie, 8. Aufl., 1909.
 Stöhr, Lehrbuch der Histologie, 12. Aufl., 1906.
 Merkel, Anatomie des Menschen, Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1917.
 v. Brunn, Anatomie der Haut in v. Bardeleben, Handbuch der Anatomie, Jena, Fischer.

Kapitel 22.

Physiologie der Haut.

Von Dr. Oskar Sprinz-Berlin-Schöneberg.

Einleitung.

Wer es unternimmt, die Physiologie der Haut zusammenhängend darzustellen, wird bald gewahr werden, daß dies ein sehr umfängliches Unternehmen werden dürfte; denn die Funktionen der Haut sind so mannigfaltig, und ihre Beziehungen zu den anderen Organen so innig und wechselseitig, daß es kaum einen Abschnitt der Physiologie des Menschen gibt, der nicht irgendwie mit der Haut in Verbindung steht. Eine so ausführliche Darstellung würde aber den Rahmen der uns gestellten Aufgabe wesentlich überschreiten. Es soll deshalb im folgenden nur ein Versuch gemacht werden, kurz zusammengefaßt eine Übersicht über die Physiologie der Haut zu geben mit besonderer Berücksichtigung des vom Herausgeber beabsichtigten Zweckes. Es leuchtet ein, daß diese Zusammenstellung eine lückenhafte sein muß; aber schon aus dem Wenigen, was mitgeteilt wird, erkennt man die grandiosen Fortschritte, die im letzten Jahrzehnt in der Erforschung der feineren Lebensvorgänge gemacht worden sind, namentlich in der Pigmentfrage, der Lehre von der inneren Sekretion und auf dem Gebiete der Biochemie der Haut. Die Fortschritte sind insbesondere verknüpft mit den Arbeiten von Unna, Bloch, Meirowsky, Jesionek, Biedl und anderer mehr. Dabei ist es für den Dermatologen erfreulich, feststellen zu können, daß gerade seine Fachgenossen an den verbesserten Arbeitsmethoden und neuen Entdeckungen hervorragenden Anteil haben, so daß die Physiologie, ebenso wie andere Zweige der Medizin, der Dermatologie eine erhebliche Förderung verdankt.

Innere Sekretion.

Der regelrechte Ablauf der Lebensvorgänge, der sich im Zustande der menschlichen Haut widerspiegelt, ist im hohen Maße von Stoffen abhängig, die den sog. endokrinen Drüsen entstammen, das sind Drüsen, die mit innerer Sekretion begabt sind. Jedoch besteht noch keine völlige Klarheit, welche Funktion im einzelnen den verschiedenen, endokrinen Drüsen zukommt. Es liegt schon im Begriff der inneren Sekretion, daß es unmöglich ist, die Zusammensetzung und Funktion der endokrinen Drüsensekrete so präzise studieren zu können, wie es bei nach außen abgeschiedenen Drüsenprodukten möglich ist. Wir müssen uns zumeist darauf beschränken, aus Veränderungen, die sich bei krankhaft gesteigerter oder verminderter Funktion in der Haut einstellen, eine Vorstellung zu gewinnen, in welcher Weise die Drüsen normalerweise die Hauttätigkeit beeinflussen. Viel klarer

liegen die Verhältnisse bei der inneren Sekretion der Keimdrüsen; hier lassen die aufeinanderfolgenden Lebensphasen (beginnende Pubertät, Geschlechtsreife, Schwangerschaft, Klimakterium und Greisenzeit) deutlich den Einfluß erkennen, der physiologischerweise von den Produkten der Keimdrüsen, soweit ihre innere Sekretion in Betracht kommt, ausgeübt wird. Ebenso können wir leicht an den männlichen und weiblichen Kastraten die Ausfallserscheinungen beobachten. In der Pubertät nimmt die Tätigkeit der Schweißdrüsen und ebenso die der Talgdrüsen zu. Unterhautfett und Haarkleid nehmen das für das Geschlecht charakteristische Aussehen an. Beim Jüngling wird das Unterhautfett reduziert, bei der Frau findet dagegen eine Zunahme statt.

Die Schamhaare erscheinen und dehnen sich beim Manne nach dem Nabel zu aus, während sie beim Weibe bogenförmig begrenzt bleiben. Ebenso sprossen Haare in den Achseln und in der Umgebung des Afters; beim Jüngling entwickelt sich als Geschlechtscharakteristikum der Bart. Männliche Frühkastraten, die also schon vor Eintritt der Pubertät kastriert wurden, bekommen durch Fettanhäufung an Brust und Becken eine mehr weibliche Gestalt. Sie haben oft eine dünne, glanzlose Haut, als wäre die Tätigkeit der Hautdrüsen gehemmt. Bart- und Schamhaare sind dünn oder fehlen ganz. Bei Verlust beider Hoden z. B. durch Schußverletzungen, ist es gelungen, die entstandenen Ausfallserscheinungen, insbesondere die fehlende Libido zu heben, indem man einen durch Operation gewonnenen Hoden unter die Bauchdecke überpflanzte. In diesem Hoden gingen natürlich die Samen bildenden Zellen zugrunde; daraus ergibt sich, daß sich die innersekretorische Tätigkeit der Hoden nur an die Zwischenzellen knüpft. Die in der Schwangerschaft eintretende stärkere Pigmentierung am Warzenhofe, in den Achselfalten und in der linea alba hängt wahrscheinlich nicht mit der veränderten Funktion der Eierstöcke, sondern mit den Nebennieren zusammen. Wir haben es vielleicht mit einer Schutz Einrichtung zu tun, wie überhaupt immer da mehr Pigment abgelagert wird, wo die Haut durch ihre Lage oder durch Sekretion erhöhten Reizungen ausgesetzt ist. In der Schwangerschaft tritt auch eine Vergrößerung und Funktionssteigerung der Achseldrüsen ein.

Im Klimakterium ergraut bei Mann und Frau das Haar, das Lanugohaar wird kräftiger, die Glatzenbildung nimmt zu. Bei Frauen, besonders bei brünetten, entwickelt sich Barthaar. Die Haut verliert ihre Elastizität und bekommt Falten.

Bei der senilen Degeneration wird die Haut trocken, schuppig; das Unterhautfett schrumpft. Die Haut neigt zur Bildung von Warzen, Hauthörnern und Pigmentflecken. Die Tätigkeit der Hautdrüsen, besonders die Fettabscheidung wird immer geringer.

Keimdrüsen und Hypophyse stehen funktionell vielfach im Zusammenhange. Bei Überfunktion der Hypophyse entwickelt sich das Krankheitsbild der Akromegalie. Abgesehen von den charakteristischen Knochenveränderungen findet man an der Haut Verdickung, abnorme Pigmentierung, verstärkte Talgabsonderung, bisweilen reichliches Schwitzen. Das Haar wird dicht und struppig. Bei Hypofunktion ist die Fettablagerung gesteigert, die Geschlechtsorgane bleiben zurück, und die Behaarung ist spärlich.

Infolge mangelhafter oder fehlender Funktion der Schilddrüse entwickelt sich ein Krankheitsbild, Myxödem genannt. Die Haut wird wachsbleich, ödematös verdickt; die Hautdrüsentätigkeit ist vermindert. Die Zirkulation in der Haut ist gestört, sie fühlt sich kalt an; das Haar wird spröde und bricht.

Mit der Basedowschen Krankheit, die auf Hyper- oder Dysfunktion der Schilddrüse beruht, sind vasomotorische Störungen, Hyperidrose und Pigmentierungen verknüpft.

Das Krankheitsbild der Sklerodermie hängt vielleicht auch mit Funktionsstörungen der Schilddrüse zusammen. Die Haut wird starr und unbeweglich, der Gesichtsausdruck ein typisch maskenhafter.

Der Einfluß, den die Nebennieren auf die Pigmentation ausüben, lehrt das Addison'sche Krankheitsbild, das bekanntlich mit einer Erkrankung der Nebennieren zusammenhängt. Das Wesentliche sind die mit zunehmender Kachexie sich ausbreitenden Pigmentierungen an der Haut und Schleimhaut. Dem in den Nebennieren enthaltenen Adrenalin kommt wahrscheinlich ein hemmender Einfluß auf die Pigmentation zu.

Meirowsky fand im Hautextrakte einen Stoff, der zwar kein Adrenalin ist, aber doch wie dieses eine deutliche Pupillenreaktion am enukleierten Froschauge gibt. Die Haut ist demnach vielleicht ebenfalls ein mit innerer Sekretion begabtes Organ.

Resorption.

Die gesunde Haut mit unversehrtem Epithel resorbiert im allgemeinen die wasserlöslichen, perkutan angewendeten Mittel nicht. Man kann die Extremität einer Versuchsperson in eine Lösung giftigster Alkaloide eintauchen, ohne daß Vergiftungserscheinungen entstehen. Ist dagegen die Hautoberfläche beschädigt, so tritt sehr rasch eine Resorption ein. Läßt man zu Versuchszwecken den Vorderarm in eine Salzlösung (NaCl , NaCO_2 oder salizylsaures Natron), eintauchen, so ergibt sich durch Kontrolle des ausgeschiedenen Harns, daß die intakte Haut auch neutrale Salzlösungen gar nicht oder nicht merklich resorbiert. Selbst bei hohen Konzentrationen findet, wenn der Versuch nicht allzulange fortgesetzt wird, keine Resorption statt. Diese Tatsache ist wichtig für die Beurteilung des Wertes medizinischer Bäder. Bei protrahierten Bädern kommt es schließlich zu einer Aufquellung der Oberhaut, wodurch die Resorption in geringem Maße ermöglicht wird.

Für gewöhnlich wird eine Resorption verhindert durch den Talgüberzug der Haut sowie durch die in der Hornschicht vorhandenen Cholesterinester. Die physiologische Einfettung der Haut läßt es nicht zu, daß das Badewasser die Haut richtig benetzt. Eine Benetzung ist notwendig, wenn die Medikamente die Haut passieren sollen.

Im allgemeinen also resorbiert die gesunde Haut keine, auch keine giftigen Mittel; die ätzenden machen eine Ausnahme, weil sie die Hautdecke schädigen und dadurch die Aufnahme ermöglichen. Aber es gibt einige Arzneistoffe, die, wenn sie auf größere Flächen appliziert werden, Vergiftungserscheinungen hervorrufen können.

Von den in der Hauttherapie viel angewandten Mitteln sind hier Chrysarobin und Naphthol, Pyrogallol sowie Resorcin zu nennen.

Auch die Salizylsäure kann von der Haut aus resorbiert werden, aber nicht deren Salze, also wird ein Pflaster mit salizylsaurem Natron niemals resorbiert, wenn es auch noch so lange liegen bleibt. Karbolsäure besitzt trotz ihrer energischen desinfizierenden Wirkung auf die Oberfläche nur ein sehr geringes Durchdringungsvermögen. Die intakte Haut ist auch für verdampfende Stoffe (Jod, Quecksilber) permeabel. Bei der Einreibung der grauen Salbe wird die Resorption durch die Haut nicht nur durch den mechanischen Akt des Reibens, sondern auch durch die vermehrte Blutzufuhr, die sich aus der Einreibung ergibt, begünstigt.

Reibt man Jodkali-Eucerin ein, so läßt sich das resorbierte Jodkalium durchschnittlich nach 3 Stunden als Jod im Harn nachweisen. Die Ausscheidung

des Jods aus dem Organismus dauert nach Applikation von 10 g der 10% Salbe bis 36 Stunden. Der beste Ort für die Einreibung ist das Gesäß, die kleinste Dosis, welche noch eine positive Reaktion abgibt, beträgt für die 10% Jodkaliumsalbe 2,5 g. Das Studium der Aufnahme verschiedenartiger Arzneistoffe in fettigen Vehikeln ergibt, daß die Aufnahme der Hauptsache nach durch die Talgdrüsen stattfindet; auch die Marksubstanz der Haare nimmt deutlich Anteil. Ein kleiner Prozentsatz Zedernöl bewirkt bei verschiedenen Vehikeln eine Beschleunigung des Eindringens in die Haut. Gänseschmalz besitzt mit die höchste Penetrationskraft. Der Teil des Follikels, welcher unterhalb des Drüsenganges liegt, resorbiert nur noch sehr wenig; daraus ergibt sich die Schwierigkeit, tiefsitzende Infektionen des Haarschaftes erfolgreich therapeutisch zu beeinflussen.

Beim Aufbringen eines Medikaments auf die Haut findet vor der physiologischen Absorption eine physikalische Fixation statt, in dem die Hornhaut das Mittel adsorbiert. Der Teil des Mittels, der durch Adsorption der Hornhaut fixiert wird, trennt sich mehr oder weniger langsam von dieser, je nach der chemischen Natur der Substanz oder je nach der Festigkeit, mit der die Hornhaut das Mittel gebunden hält.

Durch die biochemischen Forschungen Unnas sind die älteren Arbeiten über Resorption, die sich meist damit begnügten, die resorbierte Substanz im Harn oder Speichel nachzuweisen, zum guten Teil überholt.

Früher sah man die Haut als einfache Diffusionsmembran an.

Durch Anwendung starker Säuren haben Unna und Golodetz die Hornsubstanzen aufgeschlossen und damit die Resorptionsbedingungen der Haut dem Verständnis näher gebracht. Dabei ergab sich, daß in den Hornsubstanzen eine Menge von löslichen Eiweißstoffen eingeschlossen ist. Es verwandelt sich also beim Verhornungsprozeß nicht das ganze Zelleiweiß in Keratin, sondern selbst die härtesten Hornsubstanzen schließen nicht verhorntes Eiweiß in großer Menge ein. Die Hornschicht besteht aus dem für Lösungsmittel absolut widerstandsfähigen Keratin A, ferner aus dem im Innern der Hornzelle befindlichen Keratin B, welches schon in schwachen Alkalien löslich ist und endlich aus dem Hornalbumosen, die den restlichen Raum im Innern der Hornzelle einnehmen; letztere sind schon in Wasser oder Salzlösungen löslich. Die menschliche Hornhaut enthält relativ viel Keratin A, wenig Keratin B und viel Eiweiß. Deshalb ist die menschliche Hornschicht therapeutischen Einwirkungen zugänglich, wobei die leicht löslichen Albumosen den reaktionsfähigsten Teil der Hornzelle bilden. Keratin A dient nur als eine der Osmose fähige Membran. Die Osmose kann sowohl von außen nach innen, wie in umgekehrter Richtung vor sich gehen. Auch gelöste Eiweißkörper können die Membran passieren; ebenso können flüssige Fette und Öle die Hornmembran durchdringen und das Eigenfett der Hornschicht (Ölsäure und Ölsäureester) austreten.

Im allgemeinen gilt dabei nach Unna das Gesetz der oxypolaren Affinität. Hornsubstanzen reduzieren stark. Die Hornsubstanzen werden deshalb ganz besonders von hochoxydierten Verbindungen angegriffen, wie Salpetersäure und Pikrinsäure; dagegen haben die reduzierende Gerbsäure und ihre Salze nicht die geringste Wirkung auf die Hornzelle.

Die Phenole haben, obschon sie nicht unter das Gesetz der Oxypolarität fallen, eine besondere Affinität zu den Hornsubstanzen.

Über Hautfette.

Sieht man von dem Fett in der Subkutis ab, so ergibt die Färbung des Hautgewebes mit Sudan (Scharlachrot), daß sich zuerst und am intensivsten die Talg-

drüsen färben; zugleich oder auch später Endothelien, die Basalzellen und Schweißdrüsenepithelien. Die basalen Epidermiszellen enthalten regelmäßig Fettkörnchen; auch im Rete Malpighi findet sich spärliches Fett. Die Tröpfchen liegen meist innerhalb der Zellen, bisweilen auch außerhalb. Nach Unna handelt es sich hierbei um Phosphatide, die aus dem Epithelprotoplasma abgespalten werden.

Diesen stehen die Glyzerinfette gegenüber, die als Sekretfette ausgeschieden werden. Dazu gehört das Talgfett und, nach der Ansicht von Unna, auch ein von den Knäueldrüsen abgesondertes Fett. Andere Forscher bestreiten jedoch, daß die Schweißdrüsen an der Bildung des Hauttalg beteiligt sind.

Die oberflächliche Lage der Hornschicht färbt sich diffus mit Sudan. Diese Fettschicht ist aber kein aktives Fett, sondern ein Ablagerungsprodukt der Talgdrüsen.

Die Talgdrüsen sind über die ganze Körperoberfläche verteilt, mit Ausnahme der Hohlhand, Fußsohle und Rückenfläche der Nagelphalangen. Das Fett der Talgdrüsen entsteht in den Zellen selbst und wird später durch Zellzerfall frei. Die Fettbildung in den Talgzellen ist ein echter, vitaler Sekretionsvorgang (Bab). Die Epithelien der Talgdrüsen sezernieren durch einen aktiven, chemischen Prozeß den Talg. Der Zerfall der Zellen erfolgt erst, nachdem sich das Sekret in ihnen angehäuft hat. Der Untergang der Zellen ist im wesentlichen nur sekundärer Natur. Die Zellen werden an der Peripherie stets neu gebildet und gehen im Zentrum zugrunde.

Die tägliche Fettproduktion soll durchschnittlich nur 1—2 g betragen. Nach den Untersuchungen von Rosenfeld vermehrt Kohlehydratmast die Talgbildung. Mit der Höhe der Außentemperatur steigt die Fettausscheidung. Kinder sezernieren auch relativ weniger Fett als Erwachsene.

Die Möglichkeit der Ausscheidung von Nahrungsfett unter besonders günstigen Umständen ist nicht von der Hand zu weisen (Plato), jedoch noch nicht sicher erwiesen.

Aber eine Analogie mit der Bürzeldrüse besteht keineswegs. Das Sekret der Bürzeldrüse von Gänsen, die mehrere Wochen mit Sesamöl gefüttert waren, enthält Sesamöl, also Nahrungsfett.

Ein Nerven einfluß auf die Talgabscheidung besteht nicht

Physostigmin ist imstande, eine stärkere Entleerung aus den Meiboomschen Drüsen, möglicherweise auf indirektem Wege durch Einwirkung auf glatte und quergestreifte Muskeln zu bewirken.

Wahrscheinlich besteht ein Zusammenhang zwischen Talgdrüsen und den Geschlechtsorganen.

Das ergibt sich schon vergleichend aus der Bedeutung, die den Talgdrüsenanhäufungen im Tierleben als sekundäre Geschlechtsorgane zukommt, indem ihr Duft den Zweck hat, die Geschlechter anzulocken. Bekanntlich ist die Menstruation häufig mit Störungen der Talgsekretion verknüpft (unreiner Teint). Erkrankungen des Genitalapparates bei Frauen führen vielfach zu Gefäßerweiterung und Talgdrüsenwucherung (Akne rosacea) des Gesichts.

Bei der Darreichung von Jod und Brom zu therapeutischen Zwecken lassen sich diese Stoffe in den danach häufig entstehenden Akneknötchen nachweisen. Wir müssen annehmen, daß diese durch die Talgdrüsenzellen ausgeschieden werden und hierbei einen Reiz auf die Zellen ausüben.

In erster Linie ist die Aufgabe der Talgdrüsen, die Haut mit einer Fettschicht zu überziehen, welche einen Schutz vor Einwirkung schädlicher Substanzen und vor dem Eindringen von Mikroorganismen verleiht.

Der Hauttalg hat eine sehr große Wasseraufnahmefähigkeit. Er kann etwa das gleiche Gewicht Wasser aufnehmen und dadurch die Cutis vor Austrocknung schützen. Hieraus erhellt die große physiologische Bedeutung dieses Sekretes. Hauttalg und Knäuelefett unterscheiden sich voneinander nach Unna hauptsächlich in ihrem Verhältnis von Unverseifbarem zu Fettsäuren und in ihrer Konsistenz indem das Knäuelefett einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Auch Farbe und Geruch sind verschieden.

Der Talg zeigt einen besonderen hohen Gehalt an Oxycholesterintermen und läßt so eine gewisse Neigung zur Oxydation des Cholesterins erkennen, wie sie in viel höherem Grade beim Wollfett des Schafes ausgeprägt ist.

Das Lanolin ist durch seinen Gehalt an Cholesterinoxidaten und an Isocholesterinen ausgezeichnet. Isocholesterine fehlen in der menschlichen Haut völlig, damit ist eine nähere Verwandtschaft des Hautfettes mit dem Lanolin völlig ausgeschlossen.

Während heutzutage feststeht, daß das Eläidin ein Albumin ist, das kein Fett oder Lipoid enthält, hatte Liebreich das Eläidin für ein Gemenge von Eiweiß und Cholesterinfett oder für eine chemische Vorstufe des Lanolins gehalten.

Er schloß das aus dem positiven Ausfall der Liebermannschen Cholestolreaktion; diese beweist aber nur die Anwesenheit von Cholesterin, nicht aber die von Cholesterinestern (Cholesterinfetten). Das Cholesterin der menschlichen Haut findet sich der Hauptsache nach in den jüngeren Epithelien. Die älteren Stachelzellen haben viel Cholesterin verloren. Dieser geringe Vorrat hält sich durch die keratohyalinhaltigen Körnerzellen und die eläidinhaltigen basalen Hornzellen und weiter durch die ganze Hornschicht. In der Hornschicht enthält nur das Innere der Hornzellen Cholesterin. Mit der Verhornung nimmt also der Cholesteringehalt ab.

Als Eigenfett der Hornschicht findet sich in der basalen Hornschicht Ölsäure und in der übrigen Hornschicht die ölsäuren Cholesterinester. Die Ölsäure bildet sich aus der Abspaltung des Glykogens. Das Cholesterin stammt aus den unverhornten Stachelzellen. Im Hornfett tritt also eine zunehmende Bindung des Cholesterins an Fettsäuren ein (Unna).

Das Fett der Hornschicht enthält ungefähr ebenso viel Cholesterin frei, wie in Form von Estern gebunden.

Schweißsekretion.

Die Schweißabsonderung wird beeinflusst durch Nervenreizungen, durch die Art des Blutzuflusses (Dilatation der Hautgefäße) und durch die Zusammensetzung des Blutes. Anhäufung von CO_2 und verminderter O-Gehalt im Blute regen die Schweißsekretion an. Als Angriffsorte, von denen aus gewisse Arzneistoffe einen Einfluß auf die Schweißsekretion ausüben vermögen, kommen in Betracht: das Zentralnervensystem, die Enden der sekretorischen Nerven und die Drüsenzellen der Schweißdrüsen. Experimentell ist an der Hirnbasis ein Zentrum für die Schweißsekretion nachgewiesen. Die Sekretion der Schweißdrüse steht unter Einfluß des Sympathikus.

Strychnin, Kampfer, Nikotin scheinen hauptsächlich auf die Zentren zu wirken, die Sekretion wird verringert oder hört völlig auf, wenn die Nerven vor Eingabe des Mittels durchtrennt worden sind. Pilokarpin und Muskarin sind auch nach Durchtrennung der sekretorischen Nerven noch wirksam. Atropin ist der Antagonist des Pilokarpins und scheint in erster Linie die Endigungen der sekretorischen Nerven und dann das Protoplasma der Schweißdrüsen zu lähmen.

Fein pulverisierte Weinsteinsäure ruft wenig Minuten nach der Applikation auf die Fußsohle eine reichliche Schweißsekretion hervor, die nur auf der Applikationsstelle beschränkt bleibt, und mehrere Stunden anhalten kann, aber schließlich von Erschöpfung der Drüse gefolgt ist. Seine Anwendung als Antidoticum beruht auf der dem Übermaß von Sekretion folgenden Paralyse.

Der Schweiß ist eine weißlich-getrübte, salzig schmeckende Flüssigkeit. In der Hauptsache besteht er aus dem Sekrete der Hautknäueldrüsen. Innerhalb des epidermoidalen Ausführungsganges wird noch eine geringe Menge Hauttalg beigemischt. Für diese Auffassung, daß die Talgproduktion nur den Talgdrüsen zukommt, was mit der Lehre Unnas nicht übereinstimmen würde, spricht auch der experimentelle Nachweis, daß der Schweiß, der nach einem Heißluftbade aufgefangen wird, nur geringste Spuren ätherlösliche (0,01%) Rückstände enthält.

Praktisch ist dagegen der Schweiß ein Gemisch der Knäueldrüsensekrete mit dem Hauttalg. Das reine Sekret der Knäueldrüsen reagiert alkalisch. Die saure Reaktion rührt von der Beimengung des Hauttalges her (Fettsäuren). Mit zunehmender Dauer des Schweißversuches nimmt die saure Reaktion ab und geht schließlich ins alkalische über. Aus der fast neutralen Reaktion des Fußschweißes — an der Sohle fehlen die Talgdrüsen — erklärt es sich, warum der Fußschweiß so rasch die ammoniakalische Zersetzung zur Geltung kommen läßt. Der Schweiß ist um so saurer, je stärker die betreffende Partie erwärmt wird. Nach der Berechnung von Kittsteiner, dem wir sehr eingehende Untersuchungen über die Zusammensetzung des Schweißes verdanken, beträgt die Menge der festen Stoffe ca. 7,8%; das meiste ist anorganisch; $\frac{1}{4}$ der Trockensubstanz ist organisch. Das Kochsalz beeinflußt die molekulare Konzentration und das spezifische Gewicht (1001—1010). Der Kochsalzgehalt steigt mit der Sekretionsgeschwindigkeit. Auch die Salzausscheidung steigert sich mit der Erwärmung. Im Schweiß wird soviel N. ausgeschieden, daß dies für den Stoffwechsel wesentlich in Betracht kommen kann. Durch Erwärmen steigert sich die N.Ausscheidung; mit zunehmender Sekretionsgeschwindigkeit nimmt der N.Gehalt des Schweißes ab. Eine große Anzahl von körperfremden Stoffen und viele Arzneien können mit dem Schweiß ausgeschieden werden. Auch manche riechende Stoffe treten in den Schweiß über (Zwiebeln). Chromhidrosis entsteht durch Einwirkung von Farbstoff bildenden Bakterien.

Das Blutschwitzen erklärt sich durch das Bakterium *coelicolor*, welches blauen durch Säuren rot werdenden Farbstoff produziert. Der Schweiß ist an sich geruchlos, wenn nicht Zersetzung und Unreinlichkeit üblen Geruch verbreitet. Die wichtigste Funktion des Schweißes ist die Temperaturregulierung. Wenn die Körpertemperatur infolge vermehrter Muskelarbeit oder erhöhter Außentemperatur sich erhöht, so wird die Wärmeabgabe durch den abkühlenden Einfluß des verdampfenden Schweißes vermehrt.

Sinnesorgane der Haut.

In der Haut liegen Sinnesorgane für die verschiedenen Sinnesempfindungen: Tast- oder Drucksinn, Temperatursinn (Wärme und Kälteempfindung) und der Schmerzsin. Die Sinnesorgane stehen durch bestimmte Nerven mit den Endapparaten in Verbindung. Es gibt Stellen, deren Erregung nur Tastempfindung auslöst (Druckpunkte), ferner gibt es Schmerzpunkte, Wärme- und Kältepunkte. Die Empfindung hängt also nicht von dem Reizmittel, sondern von der spezifischen Energie der getroffenen Nervenendapparate ab.

Tastsinn.

Die Druck- oder Tastempfindung wird durch mechanische Reizung der Haut hervorgerufen. Die Druckempfindlichkeit ist an verschiedenen Stellen verschieden groß. In der Epidermis liegen die Merkschen Tastzellen, das sind Zellen der Basalschicht, denen das Ende einer Nervenfasers anliegt. In dem Corium dienen die Meißnerschen Körperchen wahrscheinlich dem Tastsinn. Pinkus' Haarscheiben sind ebenfalls als Hautsinnesorgane aufzufassen und den Tastscheiben der Tiere vergleichbar. Ferner besteht ein sicherer Zusammenhang zwischen den Berührungspunkten der Haut und den Haarfollikeln, die von einem Nervenfaserring umgeben sind. Das Haar überträgt jeden feinsten, ihm zugefügten Druck auf die Nervenendigungen und bringt ihn zur Wahrnehmung. Wir sind auch imstande, Erregungen der Tast- oder Druckpunkte am Körper richtig zu lokalisieren (Ortsinn nach Goldscheider).

Schmerzsinn.

Es gibt Fasern, deren isolierte Reizung nur Schmerzempfindung auslöst. Diese Fasern breiten sich frei intraepithelial aus; die Endigungen dieser Nerven heißen Schmerzpunkte.

Die Schmerzempfindlichkeit wird geprüft durch Bestimmen der Tiefe, bis zu der eine Nadel eingestochen werden muß, um Schmerz auszulösen. Die Schmerzempfindlichkeit steht in keinem Verhältnis zu dem Tastgefühl der betreffenden Stelle. An Stellen mit dickem Weichteilposter scheint die Schmerzempfindlichkeit im allgemeinen viel geringer zu sein als an den Partien, wo diese Schicht sehr dünn ist. Die Schmerzempfindlichkeit an den korrespondierenden Hautstellen verschiedener Individuen zeigt keine so großen Unterschiede wie die Werte an verschiedenen Hautstellen des gleichen Individuums. An einer und derselben Hautstelle bleibt sich die Schmerzempfindlichkeit bei einem gesunden Menschen gleich.

Jucken und Kitzel.

Die Empfindungen von Jucken und Kitzel sind wahrscheinlich als zwei voneinander verschiedene Empfindungsqualitäten zu betrachten. Die Anschauung, daß das Jucken in das Gebiet der Parästhesie gehört, d. h. ein dem gesunden Körper fremdes Gefühl ist, scheint irrig. Man kann typisches Jucken leicht hervorrufen, indem man eine feine Stecknadelspitze mit einer abgepaßten Belastung gegen die Hand drückt. Es besteht jedoch keine Klarheit, ob Kitzeln und Jucken nur Druckempfindungen oder Schmerzempfindungen sind, die einen besonderen Charakter erhalten haben, oder ob sie selbständige Empfindungsqualitäten sind, die durch besondere Nerven ausgelöst werden.

Nach Thöle entsteht Juckgefühl durch eine im Vergleich zum Schmerzgefühl geringere Reizung normal reagierender Schmerzfasern; Kitzelgefühl verhalte sich zum Tastgefühl, wie Juckgefühl zum Schmerzsinn. Das Hautjucken sei ein Epidermisgefühl, bewirkt durch Reizung der Langerhansschen Zellen, deren verstärkte und verlängerte Reizung Prickeln und Brennen hervorruft. Wird der Reiz noch weiter verstärkt, so tritt Schmerz ein.

Demgegenüber hält Samberger das Juckgefühl für ein selbständiges Hautgefühl mit eigenem Nervenapparate, bestehend aus Sinnesorganen in der Haut, sensitiven Nerven und Ganglienzellen in der grauen Hirnrinde.

Das Juckgefühl kann durch jede beliebige Reizung der entsprechenden Nerven hervorgerufen werden (Lehre von der spezifischen Energie). Der Mensch trachtet

sich von dem Juckgefühl zu befreien (Kratzen, Druck, Fächeln und Benässen der Haut). Eine Überempfindlichkeit des Nervensystems für das Juckgefühl kann bedingt sein durch erhöhte Aufmerksamkeit des Individuums, durch gewisse Gifte, durch vasomotorische Störungen, durch krankhafte Erregbarkeit des Nervensystems und durch anatomische Veränderungen der alterierten Haut.

Temperatursinn.

In der Empfindlichkeit der verschiedenen Körper für Hitze und Kälte sind Verschiedenheiten vorhanden. Die Empfindlichkeit ist abhängig von der anatomischen Verteilung der Temperaturpunkte in der Haut, dagegen ziemlich unabhängig von der Dicke der Epidermis. So ist die Temperaturempfindlichkeit an den Augenlidern stark und am Penis gering (Joseph). Die Veränderung der Temperatur der Hautsinnesorgane bewirkt Temperaturempfindung; die absolute Temperatur wird nicht empfunden. Innerhalb eines Optimum werden geringe Bruchteile eines Grades noch unterschiedlich empfunden. Sommer schätzt die Zahl der Kältepunkte auf ungefähr $\frac{1}{4}$ Million, die der Wärmepunkte auf 30 000.

Wenn der Kältereiz die Haut trifft, so wird der Reiz durch die in der Haut liegenden Nervenbündel zum Rückenmark geleitet und kommt von dort als Reflex zu dem glatten Muskel, der durch seine Zusammenziehung die Blutzufuhr zu der betreffenden Partie verhindert. Die glatten Muskeln spielen demnach eine wichtige Rolle in der Wärmeökonomie des Körpers. Die Kontraktion der Hautmuskeln ist unter der Bezeichnung „Gänsehaut“ (*Cutis anserina*) bekannt.

Ist eine Abkühlung eingetreten, so wird dies von den in der Haut liegenden sensiblen Fasern empfunden und erreicht unser Bewußtsein.

Menthol vermehrt die Erregbarkeit der Endorgane für das Kältegefühl.

Die Wärmepunkte scheinen oft in der Nähe von Schweißdrüsen zu liegen, so daß vielleicht zwischen ihnen ein Zusammenhang besteht.

Die speziellen Nervenendigungen für warm und kalt sind noch nicht sicher bekannt. Man nimmt an, daß die Kraußschen Endkolben für kalt, die Ruffinischen Endorgane für warm gelten.

Die Haut als Schutz.

Die Haut dient dem Körper als Schutz gegen die Außenwelt. Sie schließt aber die darunter liegenden Organe nicht hermetisch ab, sondern vermittelt die Beziehungen des Körpers mit der Außenwelt. Ihr zweckmäßiger anatomischer Aufbau macht sie zu einem vollkommenen Schutz geeignet. Dabei werden durch Anpassung oder Vererbung die dem Körper besonders wichtigen Schutzvorrichtungen noch gesteigert.

Gegen mechanische und chemische Einwirkungen erweist sich die fettüberzogene Hornschicht sehr widerstandskräftig, ebenso gegen bakterielle Einflüsse.

In der Verwendung der Horndecke zum Schutze des tierischen Körpers lassen sich nach Unna drei Entwicklungsperioden unterscheiden, nämlich die des vorwaltenden mechanischen Schutzes, des Wärmeschutzes und des Wasserschutzes. Die erste Ausbildung der Horndecke bei den vorweltlichen Reptilien war eine Anpassung an die Zwecke des mechanischen Schutzes und Angriffes (Keratin B), bei den Säugetieren und Vögeln gilt die Ausbildung von Haaren und Federn dem Wärmeschutz (Keratin C). Mit der Entwicklung zum Menschen und Verluste des Haarkleides ist die Funktion der Horndecke auf den Wasserschutz reduziert, dem sie durch Erhaltung von Keratin A genügen kann.

Die Lederhaut mit ihren elastischen Fasern und das Polster des Unterhautfettes erhöhen den Schutz gegen mechanischen Insult. Auch gegen atmosphärische Einflüsse jeder Art verleiht die Haut insbesondere die Hornschicht einen vorzüglichen Schutz. Die inneren Organe sind gegen zu hohe und zu niedere Außentemperaturen zu schützen. Die Haut verhindert wie eine warme Decke infolge ihres schlechten Wärmeleitungsvermögens die zu starke Abkühlung. Keratin, Kutis, Subkutis (Fett) sind schlechte Wärmeleiter.

Die Aufgabe der Haut besteht aber nicht allein, die Wärmeabgabe zu hemmen, sondern sie soll bei hoher Außentemperatur und großer relativer Luftfeuchtigkeit eine starke Wärmeabgabe ermöglichen. Strahlende Wärme wird von der Hornschicht absorbiert und reflektiert (Jesionek). Es gilt ein Gleichgewicht herzustellen zwischen Außentemperatur und Eigenwärme. Die Haut hat also den Wärmehaushalt zu regulieren.

Wärmeregulierung.

Örtlich ruft Wärme nach kurzdauernder Verengung eine Erweiterung, Kälte nach kurzdauernder Erweiterung eine Verengung der Gefäße hervor.

Exzessive Reize beider Art bewirken Erweiterung unter Lähmungserscheinungen.

Diese Wirkungen entstehen durch direkte Beeinflussung der Blutgefäße oder indirekt durch Reflexe.

Wenn sich bei Abkühlung die Hautgefäße kontrahieren, so wird die Wärmeabgabe beschränkt; bei Erwärmung erweitern sie sich und fördern die Wärmeabgabe. Die wichtigste Rolle bei diesen Vorgängen ist den zentripetalen Nerven zuzuschreiben, welche dafür Sorge tragen, daß durch zweckentsprechende reflektorische Erregungen der Gefäßnerven den abnormen Temperaturen entgegen gearbeitet wird.

An dem Angriffsorte der abnormen Temperatur ist die regulatorische Vorrichtung durch die Beteiligung der lokalen Gefäßzentra verstärkt. Anästhetische Körperteile sind scheinbar auf den Schutz des lokalen Gefäßmechanismus allein angewiesen.

Bekanntlich erweitern sich die Ohrgefäße eines Versuchstieres, sobald ein Teil seines Körpers erwärmt wird.

Diese Fernwirkung kommt durch seinen Reflexbogen zustande, der von den peripheren temperaturempfindlichen Nerven durch das Rückenmark zum Gefäßzentrum geht. Bei Zerstörung des Reflexbogens wird die Fernwirkung nicht aufgehoben, sondern nur verzögert, denn das abnorm erwärmte Blut ist selbst imstande, an entfernten gelegenen Körperstellen Wärmeempfindung auszulösen.

Die Haut leistet im Schätzungswerte ungefähr $\frac{3}{4}$ sämtlicher Wärmeabgabe des Körpers; sie ist somit ein wichtiger Faktor im Wärmehaushalte. Die Wärmeabgabe erfolgt durch Leitung, Strahlung und Wasserverdampfung.

Das verdunstende Wasser wird von den Schweißdrüsen ausgeschieden, deren Tätigkeit unter nervösem Einfluß steht. Lokale Veränderungen in der Hauttemperatur affizieren die unter ihr liegenden Organe sowohl direkt durch Leitung wie indirekt durch gleichzeitige vasomotorisch-reflektorische Vorgänge.

Vasomotorische Veränderungen

sind ein Reflex, der durch Reizung an irgendeiner Stelle der afferenten Bahn entstanden ist. Die Reizung kann peripher oder zentral erfolgen. Die Reize können thermisch, mechanisch, elektrisch und toxisch sein. Der Reflex kehrt an die Stelle

der peripheren Reizung zurück oder tritt auch an einer anderen Hautpartie auf und verrät dann häufig durch seine Art (symmetrische Lokalisation in einem metameren Felde oder eine Grenzlinie) seinen zentralen Charakter. Die Reflexe dürften meistens zentrale sein, doch muß auch die Möglichkeit kurzer lokaler Reflexe zugegeben werden. Entscheidend für das Zustandekommen, für die Form, für die Höhe des Reflexes ist neben der Art und Intensität des afferenten Reizes die Labilität und Erregbarkeit des Reflexbogens (Samberger).

Temperatur der Haut.

Die Temperatur der Haut steht in Zusammenhang mit ihrer Gefäßversorgung und ihren Absonderungen.

Die Hautfarbe gibt einen Maßstab für die Versorgung. Ein gesunder Körper hat keine ganz gleichförmige Temperatur. Wir sind uns nur nicht bewußt, daß lokale Temperaturverschiedenheiten am Körper vorhanden sind. Es zeigt sich, daß die verschiedenen Hautstellen bei den verschiedenen Individuen, aber auch bei einem und demselben Individuum zu verschiedenen Zeiten sich verschieden verhalten; jeder Mensch scheint individuell verschieden; auch jede Körperstelle hat ihr eigenartiges, oft wechselndes Verhalten. Die Temperatur einer jeden Hautstelle geht wellenförmig auf und nieder. Von äußeren Bedingungen, welche die Hauttemperatur beeinflussen, ist die wichtigste das Klima (Lufttemperatur, Feuchtigkeit, Wind). Die Temperatur ist weiter von dem Grade der Verdampfung abhängig, von der Muskelarbeit und der bedeckenden Kleidung.

Die Größe der Hautoberfläche ist ein wichtiger Faktor in bezug auf Wärmeproduktion und Verlust bei allen Warmblütern. Je kleiner das Tier ist, um so relativ größer ist seine Körperoberfläche im Verhältnis zu seinem Gewicht. Die Innentemperatur eines kleinen Tieres ist höher als die eines größeren. Die Wärmeproduktion muß also größer sein oder der Wärmeverlust durch eine bessere Schutzhülle verlangsamt. Die Oberfläche der Haut eines erwachsenen Menschen wird auf 1,5 qm geschätzt.

Die Hautatmung.

Die Haut ist für verschiedene Gase durchlässig. Der Gaswechsel gleicht der Lungenatmung und wird als Perspiratio insensibilis bezeichnet. Die Menge Sauerstoff, die durch die Haut aufgenommen wird, beträgt jedoch nur $\frac{1}{127}$ der durch die Lungen aufgenommenen Sauerstoffmenge. Jesionek meint, daß wir es nur mit dem Überbleibsel einer Funktion zu tun haben, die in der phylogenetischen Reihe einmal Bedeutung hatte.

Auch die Kohlensäureabscheidung ist nur gering und in ihrem Werte schwankend.

Durchschnittlich dürften es 10 g in 24 Stunden sein.

Die Wasserabscheidung durch die Haut beträgt dagegen etwa das Doppelte der Wasserabgabe durch die Lungen, ca. 660 g in 24 Stunden; dabei spielen eine Reihe von Faktoren eine Rolle, so die Temperatur der Luft und Muskelbewegungen. Auch Stickstoff, freilich in sehr geringen Mengen, wird durch die Haut ausgeschieden.

Ein weiterer Stickstoffverlust ist mit dem Abstoßen der Hornschuppen, dem Ausfall der Haare und dem Wachstum bzw. der Kürzung der Nägel verbunden.

Hautelektrizität.

Bei verschiedenen Individuen verschieden stark und bei dem nämlichen Individuum in wechselnder Stärke sind auf der Haut elektrisch-magnetische Vorgänge

nachgewiesen worden, die von physiologischen Zuständen des Körpers abhängen. Es ist noch nicht geklärt, welche Aufgabe diese elektrisch-magnetischen Vorgänge zu erfüllen haben.

Stoffwechsel der Haut.

Mit dem Blut- und Lymphstrom werden der Haut und ihren Anhangsgebilden, die zum Aufbau und zur Ernährung notwendigen Stoffe zugeführt und die Abfallprodukte des Stoffwechsels fortgeschwemmt. Wie aber der biochemische Aufbau der Zelle in allen Einzelheiten bisher noch nicht erkannt ist, so können wir auch noch nicht völlig ermessen, wie die Zelle es fertig bringt, aus dem ankommenden Material ihren hochkomplizierten und differenzierten Aufbau zu vollenden. Es soll im folgenden nur versucht werden, der Lehre Unnas folgend, darzutun, wie sich die einzelnen Hautbestandteile zu dem lebenswichtigsten Bausteine, dem Sauerstoff verhalten. Der Sauerstoff ist für das Leben des tierischen Gewebes unentbehrlich. Ohne Sauerstoffzufuhr tritt der Tod des Gewebes ein. Mastzellen und Kerne geben freien Sauerstoff ab, ebenso auch die Leukozyten. Sie heißen deshalb Sauerstofforte und zwar primäre, weil sie selbst aktiven O. produzieren. Als sekundäre O.Orte werden diejenigen bezeichnet, die zwar mehr O. enthalten als sie verbrauchen, aber nicht selbständig produzieren.

Die Sauerstoffproduktion im Gewebe der Haut beruht auf dem Vorhandensein von Fermenten, welche inaktiven O. zu aktivieren vermögen (Peroxydase). Die Fermentorte fallen mit den primären O.Orten — Kernen und Mastzellen — zusammen. Das Blut bringt den inaktiven O. herbei, der in die Kutis hineindringt. Die Funktion der Mastzellen besteht also darin, daß ihre Granula den O. aktivieren und die Kutis mit aktivem O. versorgen. Eine zweite Kette von Mastzellen, welche die epithelialen Organe umgibt, reaktiviert den bereits erschöpften O.Vorrat noch einmal. So durchflutet der O.Strom permanent die Haut. Im Gegensatz zu den primären O.Orten speichern die sekundären den zugeführten O., ohne ihn ganz zu verbrauchen; die sekundären O.Orte werden von der Cytose, einer Zellalbumose, repräsentiert, die sich mit basischen Farbstoffen darstellen läßt und als solche Granoplasma heißt.

Die Funktion der Plasmazellen ist erst durch die Tatsache geklärt, daß das Granoplasma aller Plasmazellen ein hervorragender O.Ort ist.

In den oberen Lagen der Stachelschicht des Deckepithels und der Haarbälge schwindet der O. mehr und mehr und schließlich sind Hornschicht und Haare reine Reduktionsorte. Die Reduktionsorte der Haut überwiegen an Masse bei weitem die Sauerstofforte.

Alles Protoplasma des Deckepithels der Drüsen und der Haarbälge besitzt eine stark reduzierende Grundlage, das Spongioplasma, wie die Kerne das Platin.

Hornschicht und Sekretfett stellen ebenfalls Reduktionsorte dar. Der für die Entstehung des Epidermispigments nötige O. ist nur in der selbständig O. aktivierenden Keimschicht vorhanden; durch die Reduktionskraft der älteren Stachelzellen und der Hornschicht wird das Pigment wieder zerstört. Die Pigmentierung ist zugleich ein Symptom stärkerer Oxydation. Die Oberhaut reagiert in allen ihren Schichten sauer. Je dicker die Hornschicht, desto stärker ist die saure Reaktion. Es besteht ein Parallelismus zwischen Stärke der sauren Reaktion und der Reduktionsfähigkeit der Haut. Das gilt nur für die gereinigte Haut; denn der Fettüberzug verleiht der Haut ein starkes Oxydationsvermögen, als dessen Träger die Ölsäure anzusehen ist.

Entstehung des Pigments und Lichtwirkung.

Durch die Arbeiten Bruno Blochs und seiner Schüler ist der lange Jahre währende Streit über die Bildungsstätte und die Entstehungsweise des Oberhautpigmentes so gut wie entschieden. Ehrmanns Auffassung ging dahin, daß es überhaupt keine epitheliale Pigmentbildung gäbe, und daß den Chromatophoren die Aufgabe zufiele, Pigment nach der Epidermis hin zu transportieren. Andere Autoren verlegten zwar die Entstehung des Pigmentes in die Epithelien, ließen aber auch den Kutiszellen die Fähigkeit, Blutfarbstoff in Pigment zu verwandeln.

Dann lieferte Meirowsky experimentell den Nachweis, daß vom Körper losgelöste Hautstückchen im Wärmeschrank sich bräunen, daß also dies Pigment nicht aus dem Blute her stammt.

Entfernt man vor der Exzision das Hautstückchen dem Versuchstiere die Nebennieren, so tritt eine stärkere Bräunung im Wärmeschranke auf; spritzt man jedoch nach Entfernung der Nebennieren eine Adrenalinlösung ein, so bleibt die Überpigmentierung aus. Dieser Versuch lehrt den hemmenden Einfluß, der von den Nebennieren auf die Pigmentbildung ausgeübt wird.

Meirowsky hatte schon die Annahme ausgesprochen, daß ein Ferment bei der Pigmentbildung eine Rolle spielen müsse. Bloch glückte der einwandfreie Nachweis dieses Fermentes.

Die Pigmentbildung in der Oberhaut und in den Haaren ist im chemischen Sinne ein Oxydationsprozeß, bei dem das Pigment das Produkt und zugleich den Indikator darstellt (Meirowsky). Die Pigmentbildung wird durch die Tätigkeit eines spezifischen, intrazellulären Fermentes, der Dopaoxydase bewirkt. Das Vorhandensein dieses Fermentes läßt sich durch den Zusatz von Dioxyphenylalanin erkennen; wo die Hautschnitte Ferment enthalten, wird das Dioxyphenylalanin zu einem dunkeln, teils diffus, teils in Form von Granula im Protoplasma der Zelle abgelagerten Reaktionsprodukt oxydiert. Die Reaktion findet vorwiegend in den Keimzellen der Epidermis und in den Zellen des Follikeltrichters statt, aber niemals in den Zellen mesodermaler Abstammung. Der Sitz der Dopaoxydase ist auch die Bildungsstätte des Pigmentes. Wo das Ferment fehlt, kann auch kein Melanin gebildet werden.

Melanin entsteht ohne Mitwirkung von Blutbestandteilen. Im Gegensatz zum Hämosiderin ist Melanin eisenfrei. Es leitet sich von Eiweißstoffen ab. Eine Mitwirkung lipoider Stoffe bei der Entstehung des Melanins ist von Kreibich und Dyson festgestellt worden. Melanin ist in Kalilauge löslich, wird dagegen von Säuren nicht gelöst.

Weil die Dopareaktion in der Kutis negativ ausfällt, lehnt Bloch jede mesodermale Pigmentbildung völlig ab. Es gibt nach Bloch auch keine Melanoblasten, sondern nur Pigmentträger, die dem Abtransport des in der Epidermis gebildeten und abgestoßenen Pigmentes dienen. Als Vorstufe des Pigments bezeichnet Bloch das Pigmentoid, welches aus dem Säftestrom stammen soll, während das Dop ferment aus dem Kerne stammt. Im Gegensatz zu Bloch hält Meirowsky daran fest, daß auch die Kutis die Fähigkeit zur Pigmentbildung habe. Der negative Ausfall der Dopareaktion beweise nur, daß es sich um einen andersartigen Farbstoff und einen andersartigen Entstehungsmechanismus handle. Das Pigment der Kutis unterscheidet sich schon durch seine Grobkörnigkeit von dem Pigment der Keimschicht. Meirowsky nennt die Vorstufe des Pigmentes pyrenoide Substanz und leitet sie vom Kern und nicht vom Säftestrome ab.

Die Langerhansschen Zellen (Melanoblasten) stellen eine Abart der gewöhn-

lichen Basalzellen dar, denen ein hoher Grad von Pigmentbildungsvermögen innewohnt. Für ihre Bewegungsfähigkeit liegt kein Zeugnis vor.

Die Oberhaut hat die Aufgabe, die unter ihr liegenden Gewebsschichten von den schädlichen Folgen chemisch wirksamer Strahlen zu schützen. Ein Teil derselben wird bereits beim Auftreffen auf die Haut von der Hornschicht absorbiert. Die Entstehung der Hornfarbe und die Auslösung der Fluoreszenzerscheinungen in der Hornschicht sind an die kurzwelligen Strahlen, die schon in der Hornschicht der Absorption verfallen, gebunden (Jesionek). Die Hornfarbe entsteht während der Verhornung und hängt mit der den Verhornungsprozeß begleitenden Sauerstoffentziehung zusammen.

Das Licht, das bis zur Basalschicht kommt, hat also schon einen Filterprozeß durchgemacht. Die Kurve der Penetrationsfähigkeit der verschiedenartigen Strahlen durch ein blutgefülltes Kaninchenohr steigt von dem äußersten ultravioletten über den farbigen Teil des Spektrums. Das Maximum für die Penetrationsfähigkeit der Strahlen ist im ultraroten Teile zu suchen; die inneren ultraroten Strahlen vermögen etwa 28 mal, die rotgelben etwa 22 mal so gut durch tierisches Gewebe zu dringen als die blauvioletten Strahlen.

Die Penetrationsfähigkeit der Strahlen ist der Wellenlänge direkt proportional; die kurzwelligen gelangen erst bei starker Intensität bis zum stratum basale. Die biologische Wirkung des Lichtes ist proportional der chemischen Kraft und umgekehrt proportional der Penetrationsfähigkeit der Lichtarten (Bering und Meyer).
1 Mol. Tristearin 3 Mol. Wasser 3 Mol. Stearinsäure 1 Mol. Glycerin

Die Basalzellen besitzen im hohen Maße die Fähigkeit, Licht zu absorbieren. Unter dem Einfluß des Lichts entsteht in der Basalschicht das Pigment. Das Licht befähigt also die Zellen der Keimschicht zu einer Tätigkeit, die sie vorher nicht ausübten. Unter dem Einfluß der Strahlenenergie in Form von Licht, Röntgen, Radium vermehrt sich das Dopaferment, abhängig von der Qualität und Quantität der Strahlen. Die Kernkörperchensubstanz verwandelt sich unter Einfluß des Lichts in braunes Pigment. Das Pigmentkörnchen tritt aus und zerfällt in braune Pünktchen. Bei länger dauernder Belichtung liegt das Pigment nur an dem dem Lichte zugekehrten Pole des Kerns. Das Pigment wandert also entweder aktiv dem Lichte zu oder wird durch einen lichterzeugten Saftstrom nach einer bestimmten Richtung gelenkt. Schließlich bildet das Pigment eine Kappe um den Kern und hält dadurch weitere Lichtstrahlen ab. Dann ruht der Kern von seiner Pigment bildenden Tätigkeit aus, bis das Pigment aufgebraucht ist, und die Pigmentbildung von neuem beginnt. Jesionek spricht die Vermutung aus, daß die im Pigmentkorn aufgespeicherte Lichtenergie beim Schwinden des Pigmentes nicht einfach verloren geht, sondern dem Körper irgendwie zugute kommt.

Die Pigmentierung stellt einen wichtigen Schutz vor Lichtschädigung dar. Wenn aber chemische Strahlen die Epidermis-Kutis-Grenze überschreiten, was nur eintritt, wenn die Bestrahlung das gewöhnliche Maß übertrifft, so geraten sie in das Kapillarnetz und werden hier von dem Hämoglobin absorbiert. Durch Injektion von Hämatoporphyrin kann man den Menschen hochgradig lichtempfindlich machen (positiver Photokatalysator); dagegen wäre das Pigment als negativer Photokatalysator zu bezeichnen. Die Hautpigmentierung wird gesteigert durch äußere Reize (ultraviolette Strahlen, Druck und Reibung, Entzündung oder durch eine Reflexwirkung). Bekanntlich nimmt die Pigmentierung in der Schwangerschaft zu, ebenso bei chronischen Intoxikationen wie durch Arsen und bei erschöpfenden chronischen Affektionen. Solger weist darauf hin, daß das Pigment ein wirksames Schutzmittel gegen die schädlichen Folgen verdunstender Feuchtigkeit darstelle. Körperteile, die durch Absonderung von Sekreten Hautentzündungen aus-

gesetzt sind, sind reich an Farbstoff, so Geschlechtsteile, After und weibliche Brustwarzen. Die Nase, die bei den Tieren das wichtige Riechorgan umschließt, ist ebenfalls dunkel pigmentiert.

Das Ergrauen der Haare im vorgerückten Alter ist ein physiologischer Vorgang. Die Haarpapille hört allmählich auf, die neuen Haare mit Pigment zu versorgen. Wie weit dabei noch eine Luftinfiltration des Haares eine Rolle spielt, ist noch strittig. Wenn sich Fälle von plötzlichem Ergrauen nach heftigen Gemütsbewegungen zugetragen haben, so wird man annehmen müssen, daß jedenfalls kein plötzlicher Pigmentschwund die Ursache war.

Entweder handelt es sich um das Auftreten zahlloser Luftbläschen oder um Nachwachsen von pigmentarmem Haar nach Aufhören der Pigmentlieferung von der Papille her. Halbseitiges Ergrauen ist nach Verletzungen im Gebiete des Hals sympathikus beobachtet worden und erklärt sich durch die Beziehungen des Sympathikus zu den Nebennieren. So scheint es auch möglich, daß langdauernde schwere Sorgen auf dem Wege über das vegetative Nervensystem zum Schwinden des Haarpigments, also zu vorzeitigem Ergrauen führen können. Der Sympathikus beeinflußt auch unzweifelhaft das Wachstum der Haare. Läsionen des Sympathikus bewirken verstärkten Haarwuchs.

Literaturverzeichnis.

Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Hautphysiologie.

1. Bab, Die Talgdrüsen und ihre Sekretion. Anat.-physiol. Studie, Festschrift Senator, Berlin.
2. Bamberger, Über die Resorption des Silbers von der Haut aus. Inaug.-Diss. Würzburg 1902.
3. Baslew, Einiges über den Tastsinn. Münch. mediz. Wochenschr. 1913, Nr. 33.
4. Biedl, Innere Sekretion. Berlin 1916, III. Aufl.
5. Bloch, Das Problem der Pigmentbildung. Arch. für Dermatol. 1917, Bd. 124, H. 2.
6. —, Chemische Untersuchungen über das spezifische pigmentbildende Ferment der Haut, die Dopa oxydase. Hoppe-Seylers Zeitschr. 1917, Bd. 98, H. 5/6.
7. Bloch und Rykner, Histochemische Studien in überlebendem Gewebe über fermentative Oxydation und Pigmentbildung. Zeitschr. f. d. ges. exper. M. 1917, Bd. 5, H. 4/6.
8. Börheim, Zur Lokalisation des Tastsinns. Berl. klin. Wochenschr. 1915, Nr. 9.
9. Bourget, Über die Resorption der Salizylsäure durch die Haut. Therap. Monatshefte 1893.
10. Brieger und Disselhorst, Untersuchungen über den menschlichen Schweiß. Dtsch. med. Wochenschr. 1903, Nr. 10.
11. Bruck, Über funktionelle Hautprüfungen. Derm. Wochenschr. 1917, Nr. 35.
12. Buschke, Über die Funktion der Talgdrüsen und ihre Beziehung zum Fettstoffwechsel. Berl. klin. Wochenschr. 1905, Nr. 12.
13. Buseck, Über die Durchstrahlungsmöglichkeit des Körpers. Dermat. Zeitschr. 1903, H. 4.
14. Calligaris, Untersuchungen über die Hautsensibilität beim Menschen. Il Policlino 1908, Rom.
15. Carol, Über den Lipoidgehalt der Haut. Derm. Wochenschr. 1916, Bd. 63.
16. Ducrey, Über den Nachweis des pigmentbildenden Oxydationsfermentes im Hautbrei und in Hautextrakten. Diss. Basel 1917.
17. Frédéricq, Beitrag zur Physiologie der Schweißdrüsen. Bull. de l'acad. royale de méd. de Belgique 1901.
18. von Frey, Die Verteilung der peripheren Nerven in der Haut. Journ. americ. med. assoc. XLVII, Nr. 9.
19. Gaertner, Eine einfache Methode der Hauttemperaturmessung. Münch. med. Wochenschr. 1905, Nr. 39.
20. Golodetz, Bau und Bedeutung der Hornsubstanzen, Umschau 1908, H. 42.
21. Grund, Experimentelle Beiträge zur Genese des Epidermispigmentes. Beitr. z. pathol. Anat. u. z. allg. Path. 1905, 7. Suppl.
22. Grünwald, Die Hauttemperaturmessung. Münch. med. Wochenschr. 1905 Nr. 44.
23. Gußmann, Beiträge zur Untersuchung des Tastsinnes. Dermat. Centralbl. 1905, H. 9.
24. Haggquist, Histophysiol. Studien über die Temperatursinne der Haut. Anat. Anzeiger 1913, Bd. 45, H. 2/3.
25. —, Von Zellen nervöser Art in der Epidermis des Menschen. Anat. Anz. Bd. 47, H. 9/10.

26. Harnack, Weitere Studien über Hautelektrizität und Hautmagnetismus des Menschen. Münch. med. Wochenschr. 1908, H. 5/6.
27. von Höblin, Über die Bestimmung der Schmerzempfindlichkeit der Haut mit dem Algesimeter. Münch. med. Wochenschr. 1903.
28. Hueck, Pigmentstudien. Beitr. z. pathol. Anat. u. allg. Pathol., Bd. 54, S. 68.
29. Jansen, Über die Einwirkung der bakteriziden Lichtstrahlen auf die Haut. Mitteil. aus Finsens mediz. Lichtinstitut Kopenhagen.
30. Jesionek, Biologie der gesunden und kranken Haut. Leipzig 1916, Verlag Vogel.
31. Joseph, Hautkrankheiten. Lehrbuch, II. Abschnitt 1915.
32. Kenneth, Veränderungen der Schutzfunktionen der Haut durch künstliche Bedeckungen. Americ. Journ. of Dermatol. 1906.
33. Kittsteiner, Weitere Beiträge zur Physiologie der Schweißdrüsen. Arch. f. Hygiene, Bd. 78, 1913.
34. —, Physiologische Chemie des Schweißes. Dermat. Wochenschr. 1916.
35. Kreibich, Die Angioneurosen und die hämatogenen Hautentzündungen. Arch. für Derm., Bd. 95, 1909.
36. Kreidl, Das Verhalten der Hautgefäße auf thermische Reize. Wiener klin. Rundsch. 1903, Nr. 9.
37. Kutznitzky, Experimentelle u. klin. Beiträge zur Frage der Hauttalgsekretion. Arch. f. Dermat., Bd. 114, H. 3.
38. Lenartowicz, Beobachtungen über kutane Resorption der Salicylsäure aus Pflastern. Derm. Wochenschr. 1914, S. 791.
39. Linser, Über den Hauttalg beim Gesunden. Tübingen. Habilitationsschrift bei Lippert & Co.
40. Lombardo, Über Fettsekretion von seiten der Knäueldrüsen. Giorn. ital. delle malattie veneree e della pelle 1906, H. 3.
41. Lubarsch, Über fetthaltige Pigmente. Centralbl. f. allgem. Pathol., Bd. XIII, Nr. 22.
42. Lutz, Biologische Wirkung der Strahlen auf die Haut. Arch. f. Dermat. 1917, Bd. 124, H. 2.
43. Meirowsky, Beiträge zur Pigmentfrage. Dermat. Monatsh., Bd. 42, S. 585, Bd. 42, S. 155, 1906.
44. —, Das Problem der Pigmentbildung. Dermat. Zeitschr. 1917, S. 705.
45. —, Über einen biologischen Nachweis der Wirkung von Hautextrakten. Münch. med. Wochenschr. 1912, Nr. 19.
46. —, Über Pigmentbildung in vom Körper losgelöste Haut. Frankf. Zeitschr. f. Pathol., Bd. II, 1909.
47. Nagel, Handbuch der Physiologie des Menschen. 4 Bde. Braunschweig, Vieweg & Sohn.
48. Nehl, Über den Einfluß des Nervensystems auf den Pigmentgehalt der Haut. Zeitschr. f. klin. Med. 1914, Bd. 81, H. 1/2.
49. Nicolau, Recherches histologiques sur la graisse cutanée. Annal. de Dermat. 1912.
50. Pambrey, Die Funktionen der Haut. The british Journal of Dermat. 1910.
51. Pinkus, Über Hautsinnesorgane neben dem menschl. Haar (Haarscheiben). Arch. f. mikr. Anat. u. Entwickl.-Mechan., Bd. 65, 1904.
52. Politzer, Über ein Zentrum für die Schweißsekretion. Verhandlungen der Wiener dermat. Gesellsch. 28. Oktober 1908.
53. Quattrini, Chemisch-physikal. Absorptionsphänomene bei der perkutanen Applikation von Drogen. Giorn. ital. delle malattie veneree e della pelle 1914, H. 3.
54. Rohden, Die Haut ein Resorptionsorgan. Dtsch. med. Ztg. 1903, Nr. 28.
55. —, Die Haut ein Resorptionsorgan. Mediz. Bl. 1903, Nr. 19.
56. Samberger, Über das Juckgefühl. Zeitschr. f. d. ges. Neurol., Bd. 24, H. 2.
57. Senator, Über die Messung der Hauttemperatur. Münch. med. Wochenschr. 1905, Nr. 49.
58. Solger, Die Bedeutung des Pigments für die hellfarbenen Rassen. Dermat. Zeitschr. 1905, H. 8.
58. —, Über die Beziehungen zwischen Licht und Hautfarbstoff. Strahlenth., Bd. II, H. 1.
60. Sommer, Elektrische Vorgänge an der Haut. Münch. med. Wochenschr. 1905, Nr. 51.
61. Schanz, Über die Beziehungen des Lebens zum Licht. Münch. med. Wochenschr. 1915, Nr. 39.
62. Schenk und Gürber, Leitfaden der Physiologie des Menschen. Stuttgart.
63. Schlenker, Über die Resorptionsfähigkeit der tierischen Haut für Eucerin. Diss. Gießen 1911.
64. Schumacher, Über die Resorptionsfähigkeit der tierischen Haut für die Salicylsäure und ihr Na-Salz. Inaug.-Diss. 1908.
65. Steiner, Grundzüge der Physiologie des Menschen. Leipzig. Lehrbuch.
66. Stern, Histologische Beiträge zur Sekretion der Bürzeldrüse. Arch. f. mikr. Anat. 1905, Bd. 66.
67. Strandberg, Bedeutung der inneren Sekretion in der Dermatol. Stockholm 1917.
68. Sutton, Experimente über die Resorption durch die Haut. Derm. Monatshefte 1906.

69. Thöle, Über Jucken und Kitzeln in Beziehung zum Schmerzgefühl. Neurol. Zbl. 1912, Nr. 10.
70. Unna, Über die Zusammensetzung und die Bedeutung der Hornsubstanzen. Mediz. Klin. 1908, 33.
71. Unna und Golodetz, Die Hautfette. Biochem. Zeitschr. 1909, Bd. 20, H. 6.
72. Unna, Die Tatsachen über die Reduktionsorte und die Sauerstofforte des tierischen Gewebes. Berl. klin. Wochenschr. 1913, Nr. 13.
73. —, Die Sauerstofforte und Reduktionsorte. Arch. f. mikrosk. Anat. 1915, Bd. 87.
74. —, Biochemie der Haut. Gustav Fischer, Jena 1913.
75. Weiß, Beitrag zur Messung der Hauttemperatur. Berl. klin. Wochenschr. 1906, Nr. 23.
76. Winkler, Beeinflussung der Hautgefäße durch thermische Reize. Akad. d. Wissensch. Wien. Math.-Naturw. Kl. CXI, Abt. III.
77. —, Studien über das Eindringen des Lichts in die Haut. Dermat. Monatsh. 1908.
78. Wobsa, Wärmeleitungsfähigkeit der menschlichen Haut. Arch. f. Hygien. 1913, H. 7/8.
79. Ziveri, Beitrag zum Studium der Resorption durch die Haut. Il Morgagni 1904, Nr. 11.
80. Zwonitzky, Über den Einfluß der peripheren Nerven auf die Wärmeregulierung durch die Hautgefäße. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
81. Finsen, Bedeut. d. chem. Strahl. d. Lichtes f. Med. u. Biol. Vogel, Leipzig 1888.
82. Hammer, Einfl. d. Lichtes auf d. Haut. Beitr. Ophthalm. 1891, S. 438.
83. Möller, Einfl. d. Lichts a. d. Haut. Biblioth. med. Stuttgart 1900.
84. Sobotka, Stud. ü. d. Einfl. experim. veränd. örtlicher Beding. auf d. Lichtreakt. der menschl. Haut. Archiv f. Derm. 1915, S. 45—159.
85. Widmark, Einfl. d. Lichtes auf d. Haut. Stuttgart 1891. S. 42.

Kapitel 23.

Chemie der Haut.

Von Prof. Dr. Ernst Freund-Wien.

Die wichtigste Aufgabe der Chemie der Haut, die Erkenntnis der materiellen Zusammensetzung derselben findet die wesentlichsten Schwierigkeiten schon darin, daß die Haut zum Unterschied von vielen anderen Organen und deren Funktionen, wie z. B. Leber, Niere, Milz usw. nichts Einheitliches, sondern im Gegenteil eine kaum trennbare Vereinigung wesentlich verschiedenartigster Organteile und Funktionen darstellt (Fettgewebe, Drüsengewebe, Deckepithel). Es ist darum die Frage nach der Zusammensetzung der Haut nicht mit der Bekanntgabe einer Analyse prompt zu beantworten und die aus alter Zeit herrührenden Gesamtanalysen der Haut geben, nicht nur ein insbesondere in den quantitativen Verhältnissen unverwendbares Bild, sondern sie sind auch nicht geeignet, ein Verständnis der Organtätigkeit anzubahnen.

Nur nach einer einzigen Richtung haben schon die ältesten Untersuchungen ein Resultat ergeben, das sozusagen das Wesen der Chemie der Haut und der Hautgebilde in sich faßt: Die Feststellung eines Eiweißkörpers, der als der Repräsentant der Haut angesehen werden kann, des Keratins.

Und in der Tat muß sich das chemische Interesse vor allem der Eruierung jener Substanz zuwenden, die chemisch sich so von allen anderen Substanzen des Organismus unterscheidet, daß sie die Lösung des großen Rätsels anbahnen kann, das die Haut uns im Gegensatz zu allen lebenden Gebilden bietet, wenn wir auch gewöhnlich, solange wir eine gesunde Haut besitzen, der Größe des Rätsels uns gar nicht inne werden.

Dieses Rätsel besteht darin, daß die Haut das einzige Gewebe ist, das trocken sein kann ohne tot zu sein, während wir bei allen anderen Geweben mit der Austrocknung auch den Tod eintreten sehen.

Nun ist es wohl kein Zweifel, daß an einer Hautoberfläche fortwährend eine Abschülferung des Epithels, ein Ersterben der Zellen stattfindet, aber nur bei der Haut können wir es konstatieren, daß sie in Wasser getaucht nicht sofort osmotisch aufquillt und nach dem Abfließen des Wassers trocken und zugleich sukkulent erscheint.

Das ganz Wunderbare dieser Einrichtung wird uns ersichtlich, wenn wir die kranke Haut z. B. bei Ekzem beobachten und sehen, wie hilflos wir mit allen austrocknenden und fetten Substanzen uns abmühen können, weil der normale Prozeß der Hautverhornung gestört ist.

Keratin.

Keratin, der Hauptbestandteil des Horngewebes gehört infolge seiner elementaren Zusammensetzung und seiner Reaktionen zu den Proteiden, von deren Hauptrepräsentanten es sich durch seine Unlöslichkeit in Verdauungsflüssigkeit abgrenzt

Die Elementaranalyse ergibt¹⁾:

| Keratin aus | C | H | N | S | O |
|---------------------------|-------|------|-------|------|-------|
| Menschenhaare | 50,65 | 6,36 | 17,14 | 5,0 | 20,85 |
| Nägeln | 51,00 | 6,94 | 17,51 | 2,8 | 21,85 |
| Horn | 50,86 | 6,94 | — | 3,2 | — |
| Schalenhaut des Hühnereis | 49,78 | 6,64 | 16,43 | 4,25 | 22,12 |

Aus der Menge des durch Alkali abspaltbaren Schwefels schließt Mörner²⁾, daß wenigstens im Rinderhaar und Menschenhaar aller Schwefel als Cystin vorkommen kann. Buchtala³⁾ erhielt in Menschenhaaren 12,9—14,5%, Nägeln 5% Cystin.

Tabelle der bisher gefundenen Aminosäurebestandteile in 100 g Substanz.

| | Keratin aus Pferdehaar ⁴⁾ | Keratin aus Kameelhaar ⁵⁾ | Keratin aus Schalenhaut des Hühnereis ⁶⁾ |
|--------------------------|--|--|---|
| Glykokoll | 4,7 | 0,45 | 3,9 |
| Alanin | 1,5 | 1,6 | 3,5 |
| Vallin | 0,9 | 4,5 | 1,1 |
| Leucin | 7,1 | 15,3 | 7,4 |
| Serin | 0,6 | 1,1 | — |
| Asparaginsäure | 0,3 | 2,5 | 8,1 |
| Glutaminsäure | 3,7 | 17,2 | 7,62 |
| Cystin | 7,98 | 7,5 | — |
| Tyrosin | 3,2 | 3,6 | 4,0 |
| Prolin | 3,4 | 3,7 | — |
| Histidin | 0,61 | — | — |
| Lysin | 1,12 | 0,2 | — |

Keratin ist amorph, in Wasser, Alkohol, Äther unlöslich, beim Erhitzen auf 180° bis 200° gelöst, ebenso in Lauge beim Erwärmen, Xanthoproteinsäure- und Millonsche Reaktion positiv.

Zur Darstellung des Keratins werden, die fein zerteilten Horngebilde mit siedendem Wasser, mit verdünntem Pepsin, Salzsäure und alkalischer Trypsinlösung, schließlich mit H₂O, Alkohol und Äther behandelt.

Unna⁷⁾ ist im Bestreben, das Keratin verschiedener Hautstellen rein darzustellen, dazu gelangt, dreierlei verschiedene Keratine anzunehmen, weil die Hornschicht der Haut, die Nagelzellen, die Rinde und Markzellen der Haare bei der Behandlung mit Salzsäurepepsin unlösliche Reste verhornter Gebilde hinterlassen, die zwar in ihrer elementaren Zusammensetzung der aller Eiweißkörper entsprechen, aber verschiedene chemische Eigenschaften aufweisen.

Als Typus A betrachtet Unna das Keratin der Hornschicht der Oberhaut (auch

¹⁾ Zitiert nach Hammarstens Lehrbuch d. ph. Chemie.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 34 u. 42.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 52.

⁴⁾ Abderhalden u. Wells, Zeitschr. f. phys. Chem. 46.

⁵⁾ Abderhalden u. Wells, Zeitschr. f. phys. Chem. 52.

⁶⁾ Abderhalden u. Ebstein, Zeitschr. f. phys. Chem. 48.

⁷⁾ Unna, Biochemie der Haut, Jena 1913. Siehe auch Unna, Handbuch d. Biochemie.

Oberhäutchen der Haare), das in rauchender Salpetersäure unlöslich ist und keine Xantoproteinsäurereaktion gibt und sich dadurch von Keratin B unterscheidet, das in Salpetersäure löslich ist und Xantoproteinsäurereaktion gibt und hauptsächlich in den Nagelzellen sich findet, während in den Rinden und Markzellen des Haarschaftes bei Salzsäurepepsinbehandlung ein Zellrest zurückbleibt, der sich vom Typus B durch seine Unlöslichkeit in Salpetersäure unterscheidet.

Die vergebliche Hoffnung des Mediziners, in der normalen Elementaranalyse des Keratins den Aufschluß für dessen eigentümliche biologische Eigenschaft zu finden, hat dazu geführt, teils in der Anwesenheit fremder Elemente, teils in der Gruppierung der Atome zu einzelnen Komplexen im Moleküle das Charakteristische der Verhornung zu suchen.

Vor allem war es da der Gehalt an Schwefel, auf den die altbekannte Erfahrung, daß Haare durch Blei- und Silbersalze braun und schwarz werden, frühzeitig die Wissenschaft gewiesen hat.

Aus allen Hornsubstanzen kann durch Kochen mit Alkalien Schwefelwasserstoff abgeschieden werden (lockerer Schwefel). — Unna hat diese Reaktion mikrochemisch (mit alkalischer Bleiazetatlösung) benutzt, um die Beziehungen des Schwefels zur Verhornung kennen zu lernen.

Es hat sich gezeigt, daß nur die (aus Keratin A und B bestehenden) Hornzellen und speziell die Membran dunkel gefärbt werden, während die Stachelzellen, die Körnerschicht, sogar die infrabasale und basale Hornschicht ungefärbt bleiben, daß also der Reichtum an lockerem Schwefel erst nach vollständiger Verhornung auftritt. — Insbesondere reich daran sind die sehr harten Hornsubstanzen (Ochsenhorn, Haar).

Außer diesem lockeren Schwefel findet sich nach Abspaltung durch Alkalien noch — durch Alkalien nicht abspaltbarer — Schwefel in mehr minder großem Gehalt (3—5%).

Und wenn auch nach Unna und Golodetz die getrocknete Hornschicht der Fußsohle nur 0,53%—0,69% Schwefel enthält, so ist der Gehalt des Ochsenhornes mit 3% und der Haare mit 4—5% sein Hinweis der innigen Beziehung des Schwefels wenigstens zu gewissen Verhornungsprodukten.

Der Träger dieses Schwefelgehaltes ist eine Diaminosäure, die Diaminodithiomilchsäure (Cystin 13—14% im Haar¹⁾). Die schwefelhaltige Aminosäure ist aber nicht die einzige, die innige Beziehungen zur Verhornung zeigt. Es kommen hier besonders in Betracht noch Tyrosin und Tryptophan. Tyrosin ist im Keratin von Schafwolle 2,9%, Pferdehaar 3,2%, Gänsefedern und Hammelhaar 3,6% gefunden. Auch mikrochemisch ist die Gegenwart desselben durch die Färbung mit Millon'schem Reagens nachgewiesen. Es färben sich nur die Hornschicht, Haare und Wurzelscheide. Unna, der gerade in diesem Tyrosingehalt die charakteristischen Bestandteile des Keratins sieht, macht aufmerksam, daß die Farbbilder ganz denen bei der Anwendung der Reduktionsfärbung gleichen, also diese wohl auch auf Tyrosingehalt zu beziehen sind. Sehr wichtig für die Auffassung dieser Pigmentierung erscheint, daß die Färbungen auch durch Tyrosinase²⁾, z. B. bei Einlegen der Haut in Pflanzenauszüge, zu erreichen sind.

Tryptophan ist von Fasal³⁾ mittelst der Adamkiewitschschen Reaktion in der Menge von 0,3% in einer Hornschicht gefunden worden (in Hornspänen 0,17%).

¹⁾ Mörner, Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 1901.

²⁾ Siehe weiter unten.

³⁾ Wiener med. W. 22, 1912.

Elastin.

Elastin, der Hauptbestandteil der elastischen Fasern, wird aus denselben so gewonnen, daß man Sehnen (Nackenband des Rindes) zuerst mit Wasser, dann mit 1%iger Lauge, dann mit Wasser und Essigsäure auskocht. Der Rückstand wird mit kalter 5%iger Salzsäure durch 24 Stunden behandelt; mit Wasser kalt und kochend wieder ausgezogen und mit Alkohol und Äther behandelt. — So stellt die Substanz ein trocknes, gelbweißes Pulver dar, das unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, von Lauge nur unter Sieden und auch von konzentrierten Säuren nur unter Erwärmen gelöst wird.

Es gibt Xantoprotein- und Millonsche Reaktion, bei der Lösung in Säuren resp. in Verdauungsflüssigkeit spaltet sich das Elastin in zwei Produkte, die von Horbatschchefsky¹⁾ als Hemi-elastin und Elastinpepton, von Chittenden und Hart²⁾ als Proto- resp. Deuteroelastose bezeichnet werden.

Die Elementaranalyse³⁾ ergibt:

| C | H | N | S | O |
|-------|------|-------|---|-------|
| 54,32 | 6,99 | 16,75 | — | 21,94 |
| 54,24 | 7,07 | 16,7 | — | 21,9 |

Tabelle

der bisher gefundenen Aminosäurebestandteile für 100 g Substanz.

| | Elastin ⁴⁾ | Leim | | Elastin | Leim |
|------------------|-----------------------|------|------------------|---------|------|
| Glykokoll . . . | 25,7 | 16,5 | Zystin | 3,9 | 0,4 |
| Alanin | 6,6 | 0,8 | Phenylamin . . | 0,34 | 0,6 |
| Valin | 1,0 | 1,0 | Tyrosin | 1,7 | 5,2 |
| Leucin | 21,4 | 2,1 | Prolin | — | 3,3 |
| Serin | — | 0,1 | Oxy.-Prolin . . | — | — |
| Asparaginsäure | — | 0,56 | Tryptophan . . | — | 0,4 |
| Glutaminsäure. | 0,8 | 0,88 | Histidin | — | 9,3 |
| | | | Asparagin . . . | 0,3 | — |
| | | | Lysin | — | 2,75 |

Unna legt nun sehr viel Gewicht darauf, daß Elastin nur sehr geringe Mengen basischer Aminosäuren (Arginin, Histidin und Lysin) enthält, wodurch dem Kollagen gegenüber das Elastin einen sauren Charakter erhält (Erklärung des Verhaltens gegenüber Farbstoffen).

Noch wichtiger im Elastin erscheint Unna das Überwiegen an reduzierenden Aminosäuren (Leuzin, Phenylalanin, Tyrosin), denn er sieht in diesen Substanzen nicht nur die chemischen Isolierungen der Hauptbestandteile des Eiweißes, sondern die Repräsentanten der in der Haut fortwährend vor sich gehenden Umwandlungen resp. Verhornungsprozesse. Er sieht daher im Zurücktreten von Prolin, Arginin und Lysin und Hervortreten von Leuzin, Phenylalanin und Tyrosin beim Elastin eine Annäherung an Keratin, eine sekundäre Verhornung des Kollagens, aus der sich die Möglichkeit einer hervorragenden mechanischen Beanspruchung des Elastins erklärt.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6.

²⁾ Zeitschr. f. Biologie 25.

³⁾ Zitiert nach Hammarstens Lehrbuch d. phys. Chem.

⁴⁾ Abderhalden, Zeitschr. f. phys. Chem. 41.

Kollagen.

Kollagen, der Hauptbestandteil des Bindegewebes und der anorganischen Grundlagen des Knorpel- und des Knochengewebes kann durch Ausziehen mit kalter 0,25%iger Lauge aus bindegewebigem Material und Auswaschen des Alkalis durch Wasser und Fällung mit Alkohol und Extrahieren mit Äther als trockene, in Wasser, Salzlösungen, Säuren und Alkali unlösliche Substanz und so rein von Eiweißbeimengungen gewonnen werden, daß sie beim Erhitzen mit Wasser — als ihr Charakteristikum — eine klare bei Erkalten gelatinierende Leimlösung gibt. Da der Leim (Glutin) durch Erhitzen auf 130° C in Kollagen rückverwandelt werden kann¹⁾ kann das Kollagen als das Anhydrid des Leims betrachtet werden.

Zu den charakteristischen Eigenschaften gehört es auch, durch Eisenvitriol, Sublimat, Gerbsäure, Formalin nicht nur unlöslich zu werden, sondern auch der Fäulnis nicht mehr ausgesetzt zu sein (Ledergewinnung).

Die Elementaranalyse ergibt bei

| | C | H | N | S | O | |
|----------------------|-------|------|-------|------------|---|--------------------------|
| Kollagen | 50,75 | 6,47 | 17,06 | 24,92 | | Hofmeister ²⁾ |
| Glutin aus Sehne . . | 50,11 | 6,56 | 17,81 | 0,26—25,26 | | van Name ³⁾ |

Kollagen hat viel Glykokoll, aber kein Tyrosin; die aromatische Gruppe ist nur durch das Alanin repräsentiert. Nach Hausmann⁴⁾ sind 38,5% des Gesamt-N basischer Natur; bei der Fäulnis findet sich weder Tyrosin, noch Indol, noch Skatol.

Leim gibt Biuret-, Xantoprotein-, aber Millon schè Reaktion sehr schwach (nach Mörner bei wenig Reagens deutlich). Leimlösungen werden weder von Säuren noch Metallsalzen gefällt, dagegen von Gerbsäure bei Gegenwart von Salzsäure sowie Essigsäure, von Sublimat bei Gegenwart von Säure und Kochsalz, Metaphosphorsäure, Phosphormolybdänsäure, wenn Säure zugegen ist und von Alkohol, wenn Neutralsalze zugegen sind. Leimlösung diffundiert nicht. Bei der Verdauung entstehen Gelatosen, die diffundieren. Bei lang anhaltendem Kochen geht das Gelatinierungsvermögen verloren.

Unna weist betreffs der Zusammensetzung auf das — auch aus den Färbungen hervorgehende — Überwiegen der basischen Aminosäuren, Arginin, Lysin und Histidin gegenüber den sauren Glykokoll, Glutaminsäure, Leuzin, Phenylalanin, Prolin und Oxypyrolidinkarbonsäure hin, denn das Kollagen erscheint ihm als alkalisches Produkt der Bindegewebszelle, wie das Keratin als das saure Produkt der Stachelzellen des Deckepithels. Aus demselben Grunde erscheint es ihm auch sehr lehrreich, daß dem Kollagen die stark reduzierenden Aminosäuren (Tyrosin, Cystin und Tryptophan) fehlen, deren Anwesenheit das Sauerstoff bringende Plasma reduzieren würde, bevor es seinen Sauerstoff zum Deckepithel gebracht hätte. Er sieht darin auch den Grund, daß es sich mit sauerstoffreichen sauren Eiweißstoffen zu Cytose⁵⁾ verbindet.

Mucine.

Wäßrige Extrakte von Schleim- und Speichel-Drüsen verlieren bei Zusatz von Essigsäure ihre zähschleimige Beschaffenheit unter Abscheidung einer fädigen

¹⁾ Hofmeister, Zeitschr. f. phys. Chem. 2.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2.

³⁾ Journ. of exper. med. 2. (Centralbl. f. Phys. 11.)

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 27.

⁵⁾ Siehe Seite 7.

Eiweißsubstanz, die als Träger der schleimigen Beschaffenheit den Namen Mucin erhalten hat. Chemisch stellen sie sich als phosphorfreie zusammengesetzte Proteine dar, die mit einem relativ großen Kohlehydrat-Komplex verbunden sind. Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse der aus Organen gewonnenen derartigen Extrakte haben dazu geführt, echtes Mucin von Mucoiden zu unterscheiden, die chemisch nicht alle die genannten Eigenschaften vereinigen, sondern einige derselben.

Im trockenen Zustande stellt das Mucin ein weißes oder gelblichgraues Pulver dar, die Mucine reagieren sauer, geben die Farbenreaktion der Eiweißkörper, in Wasser unlöslich, können aber mit Alkali neutral reagierende Lösungen geben.

Eine solche Lösung gerinnt beim Kochen nicht, bei Gegenwart von Essigsäure im Überschuß entsteht ein unlöslicher Niederschlag; bei Gegenwart von 5—10% igen Chlornatriumlösungen entsteht keine Fällung; mit Ferrocyankalium gibt eine solche Lösung keinen Niederschlag; Alkohol fällt bei Gegenwart von Neutralsalzen; beim Erwärmen mit 2% iger Salzsäurelösung wird ein reduzierender Zucker abgespalten.

Aus der Haut von Rind, Kalb, Pferd, Kaninchen und Mensch hat von Lier¹⁾ durch Kalkwasser eine mucinähnliche Substanz, ein Coriummukoid isoliert; da bei dieser Darstellung die Mastzellen Körnchen verschwinden, so sieht Unna die Körnchen als Mukoid an.

Biochemie der Verhornung.

Die biochemische Grundanschauung von dem steten Umwandlungsprozesse der Hautgebilde von der Tiefe bis zur Oberfläche läßt Unna noch einen markanten Unterschied der verschiedenen Gewebe der Haut in bezug auf Sauerstoffbeschaffung und -verbrauch erkennen.

Unna prüft die Gewebe auf ihre Beziehung zur Oxydation und Reduktion durch Färbung mit „Rongalitweiß“ (eine Lösung von 1 Teil Methylenblau und 2 Teile „Rongalit“, Kondensationsprodukt von Formalin mit dem Natriumsalz der Sulfoxylsäure), die unter Zusatz von Salzsäure bis zur Entfärbung erwärmt wird.

Fett und Kollagen sind nur sauerstoffgesättigt, während Mastzellen und Kerne das Reagens, bläuen, freien Sauerstoff abgeben, also Sauerstofforte sind gegenüber den stark reduzierenden Reduktionsorten (Spongioplasma²⁾, Muskel, Nerv, Hornschicht).

Die Mastzellenkörner enthalten ein durch Benzidin- und Wasserstoffsuperoxydfärbung erkennbares Oxydationsferment, eine Peroxydase.

Unna nimmt an, daß die Granula hauptsächlich die Funktion haben, den vom Kern in aktivem Zustande gelieferten Sauerstoff unverweilt und ohne Störung durch reduzierendes Protoplasma in aktivem Zustand abzuspalten und der Lymphe zuzuführen.

Im Gegensatz zu dieser oxydierenden Funktion findet Unna an der Hautoberfläche reduzierende Kraft, die sich beim Auftragen von Chrysophangelb (1% ige Lösung von Nitrochrysophansäure in Xylol und Paraffin liquid aa) durch Rotfärbung dokumentiert.

Die saure Reaktion, die bei dieser Reaktion nötig ist, ist an der Hautoberfläche stets vorhanden, wie die Blaufärbung mit „Nilrot“ (0,25 g Nilblausulfat in 10 g 96% igem Alkohol mit 1 Tropfen $\frac{1}{2}$ alkoholischer Lauge und 30 g Paraffin liquid. versetzt) zeigt.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 61, 1909.

²⁾ Siehe Seite 7.

Nach Unna muß man sich die Sauerstoffbewegung in der Haut folgendermaßen vorstellen. Das Blut bringt in den arteriellen Hautkapillaren reichlich inaktiven Sauerstoff herbei, der mit dem Blutplasma in das Kutisgewebe eindringt. Hier liegt dicht an die Gefäßkapillaren angeschmiegt eine erste Kette von Mastzellen, welche den inaktiven Sauerstoff der Lymphe mittels ihrer Granula aktivieren und falls er daselbst in Form eines Peroxyds gebunden wird, ihn mittels ihres Peroxydagehaltes freimachen und aktiv der Lymphe wiedergeben. Hierdurch erhält das Kutisgewebe bis zu den verschiedenen Epithelgrenzen seinen Vorrat an aktivem Sauerstoff. An diesen Orten angelangt, ist er erschöpft oder wenigstens für die Versorgung der epithelialen Organe nicht mehr genügend aktiviert; er wird nun durch die zweite Kette von Mastzellen, welche die epithelialen Organe umgeben, reaktiviert. Dasselbe findet noch einmal in den Kernen aller der Kutis aufsitzenden Epithelien statt, und um so energischer, je mehr diese Zellen der Keimschicht ihre zweite Funktion, die Zellteilung, ausüben. Schon in den oberen Lagen der Stachelschicht des Deckepithels und der Haarbälge schwindet der Sauerstoff zuerst im Protoplasma, dann in den Haaren und schließlich repräsentieren Hornschicht und Haare absolut sauerstofflose Reduktionsorte.

Die Methodik der derzeitigen makroanalytischen Chemie steht der Prüfung solcher Hypothesen hilflos gegenüber; es ist ein ungemein dankenswertes Verdienst Unnas, daß er als Pfadfinder dieses Gebietes es unternommen hat, mit Hilfe der histologischen Färbungen, die ja in verständnisvoller Weise nicht zur Erzielung farbenprächtiger Bilder, sondern zu Substanzdifferenzierung angewendet, mikrochemische Reaktionen sind, eine ungemein weitgehende Mikroanalyse des Hautgewebes zu schaffen.

Die Erreichung dieses Zieles ist ihm dadurch möglich geworden, daß er schrittweise die Gewebe mit verschiedenen Extraktionsmitteln lösend und einer Reihe substanzcharakterisierender Färbungen unterziehend, ein ganzes System von Substanzen nachweisen konnte, die sich in wichtigen biochemischen Eigenschaften unterscheiden.

Bei dieser Extraktion geht Unna folgendermaßen vor: Nach vorhergehender, sorgfältiger Entfettung der Schnitte in Alkohol und Äther werden dieselben mit destilliertem, warmem Wasser ausgezogen. Dabei geht eine Substanz in Lösung, die histologisch als Granoplasma bezeichnet, als amorphe Masse einen Teil des Zelleibes darstellt und von Unna nach ihrer Reaktion als Albumose aufgefaßt wird und den Namen Cytose (Zellalbumose) erhalten hat.

Die Cytose ist leicht löslich in verdünnter Neutralsalzlösung (0,5—2%) leichter als in destilliertem Wasser. Unna führt darauf ihre überall deutlich zu beobachtende Auflösung (Granolyse) zurück, wo sie mit stagnierender Lymphe (Ödem) längere Zeit in Berührung ist. Da sie Xantoproteinsäure und Millonsche Reaktion gibt, beim Kochen nicht gerinnt, von gesättigten Salzlösungen und den sogenannten „Alkaloid-Reagenzien“ gefällt wird, sieht sie Unna als Albumose an und zwar als Deuteroalbumose, die nur die spezifische Eigenschaft hat in 1—100%iger Essigsäure, 1% iger Salpetersäure, 1—5% iger Salz- und Schwefelsäure unlöslich zu sein.

Eine weitere Erkenntnis schafft die Extraktion mit 1% iger Kochsalzlösung, es löst sich zwar auch das Granoplasma des Zelleibes, aber es löst sich auch eine Substanz, die die Grundlage des basophilen Nukleolin des Kernes bildet; und ebenso etwas von basophiler Grundsubstanz. Es ergibt sich daraus, daß die letztere keine Albumose wie das Granoplasma ist, sondern eine Globulinsubstanz. Die Globulinnatur der pyroninophilen Substanz in den Kernkörperchen und sauren Kern geht auch aus dem Verhalten gegenüber anderen Reagenzien hervor;

denn diese Substanz ist auch in verdünnten Alkalien und Säuren löslich, dagegen unlöslich in einer Salzlösung und koaguliert beim Erhitzen. Von dem gewöhnlichen Seroglobulin unterscheidet es sich durch Unlöslichkeit in 1%igem Magnesiumsulfat- und in Zinksulfatlösung, in 1%igem Alaun und 10%iger Phosphorsäurelösung und Pepsinsalzsäure (Alkoholhärtung?).

Eine weitere Extraktion ergibt die Behandlung mit 5%iger Salzsäure. Alle Substanzen, die sich mit basischen Farbstoffen gefärbt haben (oxyphile Eiweißsubstanzen) werden gelöst, aber in den Nukleolen und in der Grundsubstanz bleibt außer der oxyphilen Komponente noch etwa von der basophilen zurück (safraninrote Kernkörperchen und saure Kerne).

Nach Behandlung mit 25%iger Salzsäure versagen alle Färbungen mit basischen Farben, aber dennoch ist das Gewebe tatsächlich in der Form noch vorhanden und mit sauren Farben darstellbar (Eosin, Sulfosalze, Orcin). Es verbleibt die Zellgrundlage sowohl des Zelleibes (Spongioplasma), wie des Zellkernes (Plastin).

Es ist dies ein basischer, sehr widerstandsfähiger Eiweißkörper, der sich in konzentrierten Basen und Säuren beim Kochen erst löst, sich mit sauren Farben färbt (Orcin, Pikrinsäure, Pyroloxin) und reduzierend wirkt. Unna hält die Substanz für eine Albumose basischen Charakters nach Art des Histons.

Mit Rücksicht darauf, wie die einzelnen Färbungen durch die Extraktionsmittel geschwächt werden, nimmt Unna an, daß die einfachste Form der Zellsubstanz das reduzierende oxyphile Spongioplasma resp. Plastin ist.

Die erste Differenzierung ist offenbar die Ansammlung oxyphilen Eiweißes (saure Hämatingfärbung). Diese oxyphile Zellsubstanz belädt sich mit Globulin und Albumosen (sauren und oxydierenden Substanzen) und zeigt dann Färbung mit basischen Farbstoffen: Nun erst ist sie imstande, basophiles Chromatin, basophiles Nucleolin, basophile Grundsubstanz der sauren Kerne, Cytose, Mastzellengranula (Sauerstofforte) zu bilden und damit die höchste chemische Ausbildung der Zellstruktur mit hochoxydiertem stark saurem und sauerstoffreichem Eiweiß.

Eine Stütze dieser Auffassungen, daß die ursprüngliche Substanz eine oxyphile, basische war, sieht Unna auch darin, daß Amöben, die in einem sauerstoffreichen Medium leben und daher keinen Sauerstoff zu speichern brauchen, in diesem Zustande beharren (färben sich nicht mit basischen Farben, sondern mit Hämatein), während bei den höheren Tieren (Würmern, Insekten), die ein höheres Sauerstoffbedürfnis haben, die ursprüngliche Substanz sich mit sauren Eiweißbausteinen sättigen (basophil werden) und nicht nur Sauerstoff aktivieren (Kern), sondern auch speichern können (Granoplasmā).

In ähnlicher Weise versucht Unna auch den Werdegang der Verhornung klarzustellen. Er verfolgt an der Fußsohlenhaut die Übergangsschichten von der unverhornten Stachelschicht zur Hornschicht.

An der Oberhaut schiebt sich unmittelbar vor der Verhornung noch eine wesentliche Übergangszelle, die Körnchenzelle ein, die neben dem schrumpfenden Kern eine Menge stark lichtbrechender, hyaliner Körner, das Keratohyalin (Waldeyer) enthält und von der Stachelzellenschicht nach unten begrenzt wird.

Dem biologischen Übergang dieser Zellformen ineinander entsprechend sucht Unna auch den Übergang der sie zusammensetzenden Hauptbestandteile ineinander.

Keratohyalin ist amphophil und daher aus einem sauren und basischen Anteil zusammengesetzt; es erscheint naheliegend, daß es auch aus dem basischen Proteid der Stachelzelle, dem oxyphilen Chromatin und der sauren Komponente der Stachelzelle der Cytose entstanden ist.

Andererseits dürfte das Keratohyalin wieder die Vorstufe des Eiweißkörpers sein, der in den Hornzellen sich befindet und erst bei Anschneiden deutlich färbbar wird, also innerhalb der verhornten Membran eingeschlossen ist (Eleidin) und Albumose Natur aufweist (thyrosinlos, basisch, flüssig ist).

Unna nimmt entsprechend dieser Färbungsergebnisse an, daß, wenn in der Stachelzelle der Verhornungsprozeß beginnt, die Trias des Cystin, Tryptophan und Tyrosin an die Außenwand der Zelle wandert; dadurch wird der Verkehr mit alkalischer, sauerstoffreicher Lymphe abgeschlossen, das spongioplastische Zellgerüst beginnt zu verhornen, während der Inhalt durch Verdauung zu Albumosen wird.

Das Trichohyalin stellt im Haar eine ähnliche Bildung dar, wie das Keratohyalin in der Oberhaut.

Fett.

Das Fett des Unterhautzellgewebes des Menschen besteht, wie überhaupt das Fett der Säugetiere aus Glycerinestern der drei Fettsäuren, Olein (70—80 %, Palmitin (20 %) und Stearinsäure (5 %) ¹⁾. Die Verschiedenheit der Fettgattungen beruhen im wesentlichen auf dem wechselnden Gehalt der Öl-, Palmitin- und Stearinsäure.

Der neugeborene Mensch hat ein höher schmelzendes, festeres Fett als der Erwachsene (65 % gegen 86 % Ölsäure ²⁾).

Im Laufe des ersten Jahres steigt die Jodzahl bis annähernd auf die des Erwachsenen. (Siegert ³⁾, Knöpfelmacher ⁴⁾.) Die Bildung des Fettes kann, wie einseitige Ernährungsversuche dargetan haben, sowohl durch Kohlehydrate, wie Fette erzielt werden und mangels anderer Nährstoffe kann auch Eiweiß mindestens auf indirektem Wege zur Fettbildung dienen.

Wichtig erscheint, daß verfüttertes, fremdartiges Fett direkt als solches in den Fettdepots angehäuft wird, wie das an den abweichenden Eigenschaften desselben unwiderleglich nachgewiesen wurde (Rübol, Munk ⁵⁾, Leinöl- und Hammeltalgablagerung, (Lebedeff ⁶⁾, Butter (Leube ⁷⁾). Die Ablagerungsstelle hängt von Rasseigentümlichkeiten und physikalischen Momenten (Bewegung, Ruhe) ab.

Subkutan injiziertes Fett wird allmählich resorbiert und in das subkutane Fettlager, zum kleineren Teile in die Bauchhöhle übergeführt und ebenso allmählich zerstört (2—3 g im Tage, Hofbauer ⁸⁾). Der Grund für die schlechte Angreifbarkeit liegt in der mechanischen Verteilung des Fettes, das den Kräften des Gewebsflüssigkeitsstromes wenig zugänglich ist. Dagegen war bei einem Hunde, der durch forcierte Buttermästung 2 kg Fett angesetzt hatte, die Reichert-Zahl die normale des Hundefettes, es waren also die Glyceride der höheren Fettsäuren zerstört worden (Leube).

Über die Verteilung des Fettes auf die verschiedenen Organe liegt eine Beobachtung an einem fetten Hunde vor (Möckel ⁹⁾).

| | |
|--------------|-------|
| Fell | 38 % |
| Unterhaut. . | 57 % |
| Muskeln . . | 9,6 % |

¹⁾ Jaeckle, Zeitschr. f. phys. Chem. 36.

²⁾ Langer, Zeitschr. f. phys. Chem. 11.

³⁾ Hofmeister, Beiträge I, 1901.

⁴⁾ Wiener kl. W. 10, 1897.

⁵⁾ Pflügers Archiv 35, 1883.

⁶⁾ Virchows Archiv 80, 1880.

⁷⁾ Kongr. f. inn. Med. XIII, 1895.

⁸⁾ Wiener kl. W. 1903.

⁹⁾ Pflügers Archiv 101, 189, 1905.

| | |
|--------------|-------|
| Leber . . . | 13,4% |
| Gehirn . . . | 12,7% |
| Knochen . . | 12 % |

Fett ist in der Haut in verschiedener Zusammensetzung und in verschiedenen Anteilen derselben vorhanden; man unterscheidet deshalb von vornherein Sekretfette und Zellfette.

Zu den ersteren gehören: Schweißfett (Talgdrüsen- und Knäueldrüsensekret, Comedonenfett, Ohrenschmalz, zu den letzteren Oberhautfett, Hornschichtfett, Nagelfett (Vernix caseosa). Dem örtlichen Unterschiede entsprechen auch chemische.

Bei den Sekretfetten macht das Cholesterin nur 1,4—2,8% des Gesamtfettes aus, bei den Zellfetten 16,1—19,6%.

In den ersteren findet nach Unna ein Zerfall der Cholesterinester in Fettsäuren und freies Cholesterin statt, im Zellfett geht umgekehrt eine Bindung des Cholesterins der Stachelschicht an die Ölsäure der basalen Hornschicht vor sich.

(Siehe Tabelle S. 488—489.)

Der Hauttalg stellt eine fettartige, öligflüssige gelbgefärbte Masse dar, die hauptsächlich den Talgdrüsen entstammt. Nach Liebreich¹⁾ nimmt auch das Fett des Stratum Malpighii-Plattenepithels der Hautoberfläche Anteil.

Krukenberg²⁾ schätzt die täglich produzierte Menge des Hauttals auf 48 g, Leubuscher³⁾ auf 15 g. Rosenfeld⁴⁾ fand, daß bei Fettkost weniger Hauttalg gebildet werde als bei Kohlehydratkost. Linser⁵⁾ hat für eine Körperoberfläche von 0,8 qm 1,5 g, für eine Körperoberfläche von 1 qm 2,4—2,7 g Ätherextrakt bestimmt.

Über die chemische Zusammensetzung des Hauttals, insbesondere in Krankheiten, liegen Bestimmungen von Linser vor, die in nachstehender Tabelle verzeichnet sind. Bei Ichthyosis, Psoriasis, ebenso bei Comedonen findet sich Cholesterinvermehrung; Seborrhoea oleosa-Verminderung des Cholesterins und Vermehrung der Ölsäure. Zum Unterschied von den ätherlöslichen Stoffen des Horngewebefettes, das im wesentlichen Cholesterin liefert, finden sich nach der Verseifung des Hauttals 40—45% der Substanz, mit dem Schmelzpunkt 65° und der Zusammensetzung von 79,4% C und 13,3% H in Alkohol, Äther, Chloroform löslich, in Azeton unlöslich (Azetonkörper). Außerdem ist ein kaseinartiger Stoff, ein Öl, welches Jod bindet, dann Dermocerin mit dem Schmelzpunkt von 64—65° C (wahrscheinlich Cetylalkohol (Zeynek⁶⁾)) nachgewiesen. Gegenüber dem Knäulfett unterscheidet sich der Hauttalg abgesehen von Differenzen in Konsistenz, Farbe und Geruch hauptsächlich durch sein Verhältnis von Unverseifbaren zu Fettsäuren, das bei Knäulfett 3 : 8,5, bei Hauttalg 3 : 4,5 beträgt; auch enthält Hauttalg mehr Oxycholesterin.

Der in Äther unlösliche Teil enthält ca. 14% N, 0,8% S. Biuretreaktion, Urobilin- und Gmelinreaktion, Glykogen fehlen; 3,26% Asche; der Asche fehlt Phosphorsäure und Kalk.

In der Oberhaut (Hornschicht) zeigen Osmiumfärbungen Schwärzung, Sudan- und Scharlachfärbung Fettgehalt, der nach den Bildern aus freier Ölsäure besteht, die hauptsächlich in der basischen Hornschicht und den Auskleidungszellen der Schweißporen lokalisiert ist und ölsauren Estern, die die übrige Hornschicht gleichmäßig durchsetzen.

¹⁾ Virchows Archiv 128.

²⁾ Chem. Beitr. u. wiss. Med. (Handb. d. Bioch. III, 460.)

³⁾ Zentralbl. f. innere Med. 1899.

⁴⁾ Ergebn. d. Phys. I.

⁵⁾ D. Arch. f. klin. Med. 1904.

⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 38.

Tabelle von Unna

| | | Schmelzpunkt | Konsistenz | Farbe | Das Fett enthält in % | | |
|-------------|-----------------|--------------|------------|-------------|-----------------------|---------------------|-----------|
| | | | | | Neutralfett | unverseifbares Fett | Fettsäure |
| Sekretfette | Comedonenfett | 53 | talig | gelbl.-weiß | — | 30,5 | 44,9 |
| | Fußschweißfett | 36,5 | weich | braun | 62,3 | 22,3 | 59,7 |
| | Handschweißfett | 46,5 | wachsartig | braungelb | 71,4 | 28,4 | 55,4 |
| Zellfette | Oberhautfett | 48—49 | wachsartig | bräunlich | 88,4 | 32,2 | 54,75 |
| | Hornschichtfett | 51 | „ | gelblich | 83,7 | 36,3 | 52,21 |
| | Nagelfett | 38 | „ | gelbbraun | — | 41,6 | 50,2 |
| | Vernix caseosa | 38—39 | weich | weiß | 92,6 | 36 | 60 |
| | Ohrenschmalz | 39 | „ | braun | 94,2 | 20,43 | 53,65 |
| | Subcutisfett | flüssig | flüssig | ölgelb | 80,7 | 1,15 | 84,65 |

Die olsauen Cholesterinester bilden sich aus dem Cholesterin der Stachelzellen und der Ölsäure der basalen Hornzelle. Gleichzeitig mit der Verhornung der Stachelzelle geht eine Umwandlung des Cholesterins zur Hälfte in Cholesterinester vor sich.

In der Hornzelle ist das Cholesterin nur im Innern vorhanden; die aus Keratin bestehende Hornhülle ist cholesterinfrei; ganz frei ist auch die Membran der Knäueldrüsen. Während die Talgdrüsenzellen bei der Verfettung das Cholesterin verlieren, behalten die Fettzahlen der Subcutis das Cholesterin.

Nach den Färbungen findet sich das Cholesterin der menschlichen Haut hauptsächlich in den jungen Epithelien, basalen Schichten der Keimzellen, des Deckepithels des Hauttalges, Knäueldrüsen und Talgdrüsen.

Außer den typischen Oberhautfetten finden sich in der Stachelschicht vereinzelte Fetttröpfchen in sehr verschiedener Menge, die höchstwahrscheinlich aus Phosphatiden bestehen, denn sie verschwinden nicht nur mit Ätherextraktion, sondern der Ätherrückstand gibt nach Unna auch Phosphorreaktion.

Eine besondere Wichtigkeit hat dieser Nachweis in pathologischer Hinsicht erlangt, weil von Cedernkreuz¹⁾ in Bestätigung einer Unnaschen Annahme bewiesen hat, daß beim Condyloma acuminata und Eczema seborrhoica psoriati-forma abnorm starke Anhäufungen von Fettkörnchen um die Verhornungszone sich finden.

Über Vernix caseosa liegt eine eingehende Untersuchung von Zumbusch²⁾ vor, der ca. 2000 g Vernix caseosa verarbeitet hat.

Vernix ist mit Wasser ziemlich gesättigt (ca. 80,33% Wasser). Der Gehalt an Wasser ist aber inkonstant. Der ätherlösliche Teil (spez. Gew. 0,9003) zeigt einen Schmelzpunkt von 34°, Erstarrungspunkt von 29,2°.

| | |
|--------------------------------------|--------|
| Säurezahl | 8,11 |
| Verseifungszahl | 128,9 |
| Reichert-Meißl-Zahl | -0,720 |
| Jodzahl | 47,42 |
| Nicht flüchtige Fettsäuren | 32% |
| Nicht verseifbare Masse | 60% |

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 1909.

²⁾ Arch. f. Derm. u. Syph. 111, 1912.

und Golodea¹⁾.

| Gesamt- säurezahl | Cholesteringehalt nach Verseifung in % | | Cholesterin als Ester | Verhältnis zwischen Cholesterin und Ester | Oxy- cholesterin |
|----------------------|---|----------------------------------|--------------------------|--|---------------------|
| | im Un- verseifbaren | bezogen auf das Gesamtfett | | | |
| 202 | 9,16 | 2,8 | — | — | sehr viel |
| 188 | 18,7 | 4,17 | 1,62 | 16,1 | ziemlich viel |
| 192 | 5,4 | 1,43 | 0,79 | 0,8 : 1 | sehr wenig |
| 181,5 | 50 | 16,1 | 2,06 | 7 : 1 | 0 |
| 172 | 54 | 19,62 | 8,91 | 12,1 : 1 | 0 |
| — | 43,7 | 18,22 | — | — | ziemlich viel |
| 188 | 45 | 16,2 | 8,38 | 0,93 : 1 | 0 |
| 196 | 17,2 | 3,5 | 0,6 | 4,8 : 1 | 0 |
| 190 | 15,8 | 0,18 | 0,04 | 3,5 : 1 | 0 |

Unna war auch bestrebt, ähnlich wie die Verhornung auch den Vorgang der Verfettung durch histochemische Untersuchungen zu erkennen.

Das Stratum lucidum (unterhalb der mittleren Hornschicht) histologisch als Einheit betrachtet, läßt sich durch zwei Färbungen in einen intrabasalen, glykogenhaltigen und einen basalen, ölsäure- und elaidinhaltigen Anteil leiten.

Die beiden Färbungen sind die mit Osmiumsäure und die mit ammoniakalischem Carmin und Jodglyzerin.

Am Osmiumpräparate zieht sich zwischen der Körnerschicht und der schwarzen basalen Hornschicht die glykogenhaltige, intrabasale Hornschicht als helles Band von Zweizellenbreite hin. Das Glykogen findet sich außer horizontal in der intrabasalen Schicht auch in der übrigen Hornschicht in vertikaler Richtung die Schweißdrüsenzüge begleitend. Um die Lumina der Schweißporen bildet es kontinuierliche Ringe, die von den Lichtungen der Schweißporen durch Ringe von Hornzellen getrennt sind.

In dieser kontinuierlichen Folge der eiweißreichen Körnerzelle, glykogenreicher, intrabasaler Hornzelle und ölsäurereicher basaler Hornzelle sieht Unna den typischen Verlauf der Zellverfettung.

Unter pathologischen Verhältnissen kommen geschwulstartige Anhäufungen von Cholesterin und Cholesterinestern im Bindegewebe der Haut vor, die zitronen- bis ockergelb gefärbte Knoten bilden und unter dem Namen Xanthom zusammengefaßt werden.

Sowohl beim lokalen Xanthom der Augenlider wie bei der mit Diabetes kombinierten Stoffwechselstörung, die zum allgemeinen Auftreten der Ablagerungen führt, finden sich nicht nur Cholesterin, sondern auch Cholesterinester.

Während Pick und Pinkus²⁾ den Inhalt des Xanthoms (64,1 % des Xanthomaterials) fast ganz aus ölsäuren Cholesterinestern bestehend fanden, haben Chauffard und Laroche³⁾ Anwesenheit von freiem Cholesterin, Iso- und Oxycholesterin und Jakobsthal⁴⁾ reichen Gehalt an Seifen angegeben.

Bei einer Reihe von Fällen ist auch Cholesterinämie angegeben. Als Ce-

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 20, 1909.

²⁾ D. med. Woch. 34, 1908, 35, 1909.

³⁾ Sem. med. 31, 1910.

⁴⁾ Verhandl. d. path. Ges. XIII, 1909.

rumen bezeichnet man das Gemenge der im äußeren Gehörgange vorkommenden Talg- und Schweißdrüsensekrete. Nebst den gewöhnlichen Bestandteilen des Hautfettes ist ein roter, in Alkohol löslicher, bitterschmeckender Stoff beschrieben.

Ein Gemenge von Talg- und Schweißdrüsensekret ist auch das Wollfett der Schafe, das sich besonders durch Gehalt an Isocholesterin, Oxycholesterin, Karmanbilalkohol auszeichnet.¹⁾ Nach Darmstädter und Liftschütz²⁾ finden sich nebst Cholesterin und Isocholesterinestern, flüchtige Fettsäuren, Myristinsäure, Oxyfettsäuren, Laurocerinsäure, Lauropalmitinsäure.

Pigmente.

Als Melanin bezeichnet man eine Reihe schwarz oder schwarzbraun gefärbter Pigmente, die unter normalen oder pathologischen Bedingungen in großer Verbreitung auftreten; sie sind amorph, stickstoffhaltig, unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln und starken Säuren, sonst aber, wie dies nach ihrer Darstellung begreiflich ist, sehr verschiedene Produkte.

Melanin kann entweder durch Digestion mit konzentrierter Salzsäure³⁾ gewonnen werden, oder durch Mazerierung mit Kalilauge⁴⁾, Fällung mit Alkohol, Behandlung mit konzentrierten Säuren schließlich Lösung in Alkali und Fällung mit Essigsäure. Auf die letztere Art ist aus einer ganzen Negerhaut ein grau Melanin gewonnen worden. Dabei ergeben sich Substanzen mit einem Kohlenstoffgehalt von 48—60%, einem Stickstoffgehalt von 8—14%, die entweder schwefelfrei sind oder einen durch schmelzendes Kali und Oxydation verminderbaren Schwefelgehalt bis zu 10% aufweisen, ebenso sind die Substanzen eisenfrei zu gewinnen.

E. Spiegler⁵⁾ unterscheidet gefärbte und ungefärbte Pigmentkörper; letztere, weiße Chromogene gehen bei Einwirkung von Ammoniak und Luftsauerstoff in schwarze Substanzen über.

Bei starker Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man eine klare Lösung, die viel Oxalsäure und Guanidin enthält, mehr als die Hälfte ihres Stickstoffes als Ammoniak enthält (Rona und Rieeer⁶⁾). Durch Schmelzen mit Kali und Fällen der wäßrigen Lösung mit Säure erhielt Nencki⁷⁾ Melaninsäure ($C_{32}H_{36}N_{10}O_{12}$). Bei trockenem Erhitzen Indolgeruch und Pyrroldämpfe, Fettsäuren, eine in Äther lösliche phenolartige Substanz, die mit Eisenchlorid Oleinschwarzfärbung gab.

Durch Zerkochen von Haaren mit Lauge, Hydrolysierung mit Säuren und Reinigen durch konzentrierte Schwefelsäure und Eingießen in Wasser erhielt Spiegler Pigmentsäuren. Bei Reduktion mit Jodphosphor und Jodwasserstoff kein Hämopyrrol, bei Oxydation keine Hämatinsäuren, dagegen Methylidibutyl-essigsäure.

Die verschiedenen Resultate sind aus den Schwierigkeiten der Isolierung der Pigmente verständlich und es ist daher begreiflich, daß dieses tiefe Niveau unserer diesbezüglichen Kenntnisse es nicht ermöglicht, die verschiedenen Pigmente in chemisch differenzierte Gruppen zu bringen.

Es sind darum keine chemischen Prinzipien, nach denen man die vielen Melanine wenigstens in Gruppen zu bringen suchte und wenn auch die Teilung in eisenhaltiges

¹⁾ Zitiert nach Fränkel, Descr. Bioch.

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 29, 31.

³⁾ Jones Am. Jl. of phys. 2.

⁴⁾ Abel u. Davis, II of exp. Med. 1.

⁵⁾ Hofm. Beitr. 4.

⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 57 (1908), 61 (1909).

⁷⁾ Arch. f. exp. Path. 24, 1887.

und eisenfreies Melanin scheinbar eine chemische ist, so entspricht sie doch mehr dem Prinzip des Entstehungsortes, resp. der Frage: Abkömmling des Blutfarbstoffes oder nicht.

Auch hier hat Unna einen für das Verständnis wichtigen Schritt gemacht, indem er, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, in richtiger Weise die Pigmente nach ihrer Herkunft in drei genetisch verschiedene Gruppen: die Epithel-, Bindegewebe- und Horngruppe einteilt.

Als Epithelpigment sind anzuführen:

1. Pigment der basalen Stachelschicht;
2. Haarbälgepithel mit tiefpigmentierten Haarwurzeln;
3. das körnige Haarpigment;
4. Pigment der dunklen Naevi,
5. die melanotische Pigmentierung des Epithels, oberhalb von Hämoglobin und Hämosiderinablagerung in der Cutis.

Die Pigmente der Bindegewebsgruppe hängen durchwegs mit der Umwandlung des Blutfarbstoffes respektive der Bildung von Hämosiderin zusammen, wobei erst 6—7 Wochen nach Bildung des blutigen Extravasates und Entzündung eine bläuliche Färbung mit Eisen und gelber Blutlaugensalzreaktion sich nachweisen läßt.

Unna nennt derart eisenfrei gewordenen, bräunliches Pigment Melanosiderin.

Zu den Bindegewebspigmenten gehört auch das Hippomelanin, das vom bindegewebigen Melanoblasten zuerst um die Knäueldrüsen an der Subcutis erzeugt, später von den Zellen der gesamten Cutis gebildet wird.

Zu den Hornpigmenten gehören die physiologischen Pigmentierungen der Haare und sonstige Pigmentierung bei übermäßiger Verhornung (Ichthyosis nigra, Ichthyosis hysica, Naevi, papillare Elephantiasis, Akantosis nigricans, comero).

In folgender Tabelle kommt dieser Zusammenhang auch in chemischer Beziehung zum Ausdruck.

(Siehe Tabelle S. 492.)

Aus den Betrachtungen Unnas ergibt sich, daß das Hämomelanin dieselben chemischen Merkmale wie Epithelmelanin hat. Es ist also nicht nur die Möglichkeit der Entstehung des Melanins aus Bluteiweiß zuzugeben, sondern auch klinisch durch die braune Pigmentierung oberhalb von Varicen beweisbar; es können also Hämoglobinderivate, ob sie ursprünglich einheitlich sind oder nicht zur Melaninbildung führen.

Unna macht speziell auf die Wichtigkeit der Ursprungsorte für die Pigmentbildung aufmerksam, die sich in dem gemeinsamen Verhalten von Hippomelanin und Hämosiderin zeigt.

Beim Hämomelanin und beim gewöhnlichen Melanin liegt der Ursprung in der Keimschicht des Deckepithels, während die Muttersubstanzen, Bluteiweiß und Epitheleiweiß verschieden sind.

Obwohl die Melanine ein Produkt oxydierender Vorgänge sind, zeigen sie sogar reduzierende Eigenschaft; es reduzieren die Melanine Osmiumsäure auch nach vollständiger Entfettung.

Bei der durch Hanot-Chauffard¹⁾ als Bronze-Diabetes beschriebenen Hautfärbung ist in der Haut neben einem eisenfreien Pigment (Hämo-fuscin) auch eisenhaltiges (Hämosiderin) abgelagert.

Die Lehre von der Entstehung der Melaninpigmente ist vielfach studiert, aber keineswegs klaggestellt.

¹⁾ Siehe Anschütz, D. Arch. f. kl. M. 62, 1899.

| Pigmente | | | | | |
|---|--|--|--|---|--|
| Mit Säuren | des Epithels | des Bindegewebes | | | des Horns |
| | unlöslich | löslich | | | unlöslich von Essigsäure gebleicht |
| 0,5%ige Kalilauge | löslich | unlöslich | | | nur beim Kochen gelöst |
| 3%iges H_2O_2 | gelöst | unlöslich | | | entfärbt |
| Oxydierende Alkalien 1. Kali hypermangan. mit SO_2 oder Oxalsäure 2. $KOH + H_2O_2$. . . 3. Natr. percarbon. . . Natr. perborat. . . | Deckepithel, Naevusepithel, Hämatom leicht gelöst | von 1 gelöst, von 3 nicht gelöst, Melanosiderin von 1 nicht gelöst, sogar dunkler gefärbt | | | 3 gering, 2 voll- ständig lösend, bei 1 bedarf das diffuse Haar- pigment der Oxalsäure, das Comedonen- pigment der SO_2 zur Lösung |
| Reduzierende Säure, SO_2 , Oxalsäure | entfärben nicht | Hämo- globin nicht entfärbt | Melano- siderin nur in Oxal- säure und Rongalit löslich | Hippo- melanin nicht entfärb- bar aber gelöst | nur saures „Rongalit“ wirkt lösend und entfärbend |
| Ameisensäure | löst das Deck- epithel, Naevus und Haarpigment bei 70° alle ent- färbt, aber nicht gelöst | gelöst | | | |
| Rongalit + Salz- säure | | entfärbt | | | |

Neutrale Reduktionsmittel (Hydroxylamin, Natr. nitric.) sowie alkalische (Pyrogallol-alkali) üben auf kein Pigment entfärbende Wirkung.

Vor allem ist durch eine große Reihe von Forschern festgestellt, daß die Hauptmenge der Pigmente in der Epidermis resp. in Zellen epithelialer Herkunft erzeugt wird.

Es ist weiter festgestellt, daß die Pigmente nicht aus dem Blutfarbstoff hervorgehen. Erstens finden sie sich bei hämoglobinfreien Avertebraten, zweitens geschieht das Schwarzwerden unvermittelt aus der ungefärbten Vorstufe nicht mit langsamen, verschiedenfarbigen Übergängen, wie bei Blutextravasaten, drittens ist durch die Entstehung der Färbungen in ausgeschnittenen Hautstückchen (Meirowsky)¹⁾ die Unabhängigkeit von Blutfarbstoff erwiesen.

Was den chemischen Prozeß anlangt, so hat schon Schmiedeberg²⁾ durch Kochen von Eiweißkörpern mit konzentrierten Säuren Melanoidine erzeugt.

Weites hat Bertrand³⁾ nachgewiesen, daß das Dunkelwerden der Pilze mancher Bakterien, dann der Rüben, Dahlien, Bohnen auf Zersetzung des Tyrosins durch ein oxydatives Ferment (Tyrosinase) beruht.

Die Wirkung dieser Tyrosinase ist später nicht nur von Biedermann⁴⁾ am Darminhalt der Mehlwürmer gefunden worden, sondern von Fürth⁵⁾, der sie auch

¹⁾ Mon.-Hefte f. pr. Dermat. 42, 43, 44 (1906—1907).

²⁾ Arch. f. exp. Path. 39, 1897.

³⁾ Arch. d. phys. 8, 9; C. r. 122, 123, 124.

⁴⁾ Pflügers Arch. 72, 1898.

⁵⁾ Hofm. Beitr. 1, 1901.

am Tintenfisch und Insektenblut konstatieren konnte, als Grundlage der tierischen Melaninbildung aufgefaßt worden und im Verein mit Jerusalem durch Darstellung künstlicher Melanine aus Tyrosin bewiesen.

Aus melanotischen Tumoren hat Gessard¹⁾ Tyrosin und Tyrosinase isoliert.

Nach Fürth ist die Einwirkung von Tyrosinase auf Tyrosin oder ähnliche oxydable Stoffe aromatischer Natur, ein Kondensations- und Oxydationsvorgang zugleich. Es werden zuerst zyklische Komplexe durch autolytisches Ferment aus dem Eiweißmolekül abgespalten und diese dann durch oxydatives Ferment in Melanin umgewandelt. Dabei können auch schwefelhaltige und eisenhaltige Komplexe auch aliphatische, verzweigte Ketten in den Kondensationsprozeß eingeschlossen werden.

Dabei wird Tyrosin zuerst in eine rote Substanz umgewandelt und dann erst in eine schwarze; durch verschiedene Aminosäuren kann man verschiedene Farben bei der Tyrosinierung erhalten.

Tyrosinase mit Phenol: braun.

„ Glykokoll und Phenol: Cochenillefärbung.

„ Prolin, Glykokoll und Phenol: violett.

Auch Tyrosin allein gibt andere Farben, als Tyrosinderivate.

Durham²⁾ hat mit wäßrigen Extrakten der Haut und Spuren Eisenvitriol aus Tyrosin Farbstoffe erhalten von derselben Färbung, wie Haut und Federn von Tieren; bei albinotischer Haut war dies nicht erzielbar.

Fürth hat aber auch darauf hingewiesen, daß auch Adrenalin durch tierische Tyrosinase zu melanotischen Produkten oxydiert werden kann und die Annahme aufgestellt, daß bei Insuffizienz der Nebennieren Adrenalinvorstufen im Blut resp. in der Haut sich aufstapeln können.

Im Anschluß daran hat Neuberg³⁾ aus Metastasen eines melanotischen Nebennierentumors ein Ferment gewonnen, das aus Adrenalin und dem verwandten p-Oxyphenyläthylamin Melanin erzeugte.

Meirowsky⁴⁾ hat beim Liegen ausgeschnittener Hautstückchen bei 40° nicht nur Pigmenterzeugung aus ungefärbter Vorstufe beobachtet, sondern auch gefunden, daß bei Addisonscher Krankheit zum Unterschied gegenüber normaler Haut noch nach 5 Tagen dies zu beobachten war und Königstein⁵⁾ hat nach Exstirpation von Nebennieren bei Hunden diese postmortale Pigmentbildung in gesteigertem Maße konstatieren können.

Nebst dem Tyrosin und Adrenalin sind aber von Spiegler, Eppinger und Fasal⁶⁾ Tryptophan auch als Muttersubstanz des Melanins angesprochen werden.

Diesen Auffassungen gegenüber erhebt Bloch⁷⁾ den Vorwurf, daß bezüglich der Bildungsstätten des Pigmentes an jenen Stellen der Haut, der Haare und der Augen, die bei der Pigmentbildung besonders interessieren, weder der Nachweis der Tyrosinase, noch der der betreffenden Pigmentvorstufe faktisch erbracht sei und weist nach, daß gerade an jenen Stellen, die histologisch als Pigmentträger zu betrachten seien, durch Tränkung der betreffenden Hautstückchen in einer Lösung von Dioxyphenylalanin (Dopa) Braun- und Schwarzfärbung zu

¹⁾ Compt. rend. 138, 1903.

²⁾ Proc. Roy. Soc. V, 74, 1904.

³⁾ Bioch. Z. 8, 1909.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Wiener kl. W. 1910.

⁶⁾ Bioch. Z. 1910, 1913.

⁷⁾ Z. f. phys. Chem. 98, 226, 1916—17.

erzielen sei, daß also an jenen Stellen ein Ferment vorhanden sein muß, das diese Lösung in Melanin überführe (Dopa-Ferment).

Da weder Tyrosin noch Hydrochinon, Homogentisinsäure, Pyrogallol, Tryptophan-, Brenzkatechin-, Adrenalinlösungen, sondern nur Dioxyphenylalanin derartig auf die Hautschnitte wirken, sieht Bloch das Ferment als spezifisch an.

Die näheren Untersuchungen haben gezeigt, daß die Muttersubstanz des Pigmentes eine Brenzkatechinverbindung sein muß, bei dem beide Phenolhydroxyle intakt sein müssen, die Seitenkette aus mindestens drei Gliedern bestehen muß, und die Anwesenheit einer Aminogruppe in die Seitenkette nötig ist.

Das Ferment ist an Oxydation gebunden und nicht extrahierbar.

Nicht nur Säure und Lauge, Wasserstoffsuperoxyd, Schwefelwasserstoff, Formaldehyd, Toluol, selbst destilliertes Wasser, physiologische Kochsalzlösung, halb und ganz gesättigte schwefelsaure Ammonlösung schädigen diese Fermentwirkung.

Die Dunkelfärbung der Granula in den Leukocyten und in Schweißdrüsenzellen bei Tränkung, in „Dopa“ beruht auf der Wirkung der „Phenolase“, da diese Dunkelfärbung auch mit anderen Phenolverbindungen erhalten wird.

Dagegen ist die Braunfärbung der Haut bei Nebennierendegeneration auf die Wirkung des „Dopa“-Fermentes auf die der Zerstörung in der Nebenniere entgangenen Vorstufen des Adrenalins zurückzuführen, das Bloch als Abkömmling des Dioxyphenylalanins ansieht.

Das Wesen der Melaninbildung ist jedenfalls in der Abspaltung zyklischer Komplexe des Eiweißes und fermentativer Oxydation derselben zu sehen.

Bezüglich der speziellen Lokalisationen der Pigmentbildung weist Unna darauf hin, daß nach Versuchen von Kreibich und Dyson¹⁾ (Lipoidvermehrung in den Melanoblasten) und Beobachtungen Königsteins (Notwendigkeit zweier, durch Lipoidmembran getrennter Melaninbilder) in den Mastzellen nach histologischen Bildern Bedingungen für Melaninbildung gegeben seien: Eisenhaltiger Aktivator im Kerne, das oxydierend wirkende Ferment der Granula, das eiweißhaltige Substrat und die Auflösung der lipoiden Hülle des Granulums.

Anorganische Bestandteile.

Über die anorganischen Bestandteile der Haut fehlen spezielle, eingehendere Untersuchungen; von den in Betracht kommenden seien nur folgende erwähnt:

Drechsel²⁾ hat kleine Mengen einer organischen Silicium-Verbindung mit Alkoholäther aus Federn extrahiert und für wichtig für Wachstumsvorgänge erklärt.

Nach Czerny³⁾ handelt es sich um Kieselsäureester einer oder mehrerer hochmolekularer Alkohole, deren Ursprung im Bürzeldrüsensekret zu suchen ist, mit dem sich die Vögel die Federn einfetten. Fett vermag übrigens kleine Mengen sehr fein verteilter Kieselsäure in Lösung zu halten.

Nach Gautier⁴⁾ und Bertrand⁵⁾ kommt Arsen, das als regelmäßiger Bestandteil fast in allen Organen vorkommt, in den Keratinorganen besonders reichlich vor; auch von Bloemandel⁶⁾ fand Arsen besonders in Haaren und Nägeln angehäuft.

¹⁾ Arch. f. Derm. u. S. 1914, 118, 837.

²⁾ Centr. f. Phys. XI, 361.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 62, 296, 1909.

⁴⁾ Gautier, Compt. rend. 129, 130.

⁵⁾ Bertrand, Compt. rend 134.

⁶⁾ Diss. Leyden 1908 (Maly 1908).

Nach Heffter¹⁾ ist Arsen in den Haaren in einer in Wasser und Alkohol unlöslichen Verbindung in der Menge bis zu 0,00005 g-% vorhanden.

Nebst Verkalkungen epithelialer Gebilde, wie Cysten und Neubildungen sind auch Konkrementbildungen beschrieben, die das Bild der Harnsäureablagerung zeigen, die aber statt Harnsäure nur kohlen-sauren und phosphorsauren Kalk mit Spuren Fett und eiweißhaltiger Substanz enthalten.

In einem Falle von Merck²⁾ ist über oberflächliche Ablagerung von phosphorsaurem Salz auf der Haut berichtet (Phosphathydrosis). Ebenso fanden sich Phosphate bei einer Phosphaturie in einem Exanthem, das sowohl den Charakter der Ptyriasis wie der Ichthyosis aufwies.

Über die Zusammensetzung von Gichtknoten liegt eine Analyse von Ebstein und Sprague³⁾ vor.

| | | |
|-----------------------------|-------|-------|
| Harnsäure | 59,7 | 61,27 |
| Gewebe | 27,88 | 26,45 |
| Na ₂ O | 9,3 | — |
| K ₂ O | 2,95 | — |
| CaO | 0,17 | — |

MgO, Se, O₂O₅, S: in unwägbaren Spuren.

Über Jod-, Brom- und Chlor-Ausscheidung in dem Talgdrüsensekret bei Brom-, Jod- und Chlorakne liegen keine Zahlen vor, die eine spezifische Ausscheidung in die Haut annehmen ließen.

Schweiß.

Der filtrierte Schweiß ist eine klare, ungefärbte Flüssigkeit von salzigem Geschmacke und einem je nach der Hautpartie verschiedenen Geruche.

Seine Menge wird zu $\frac{1}{60}$ — $\frac{1}{75}$ des Körpergewichtes angegeben (ca. 800 bis 1000 g); maximale Beobachtung = 5,8 kg. Der größte Teil dieser Menge ist Wasser und dementsprechend ist ja die Wasserausscheidung der Haut in inniger Relation zur Ausscheidung durch die Niere.

Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 1,001—1,010.

Bezüglich der Reaktion gehen die Beobachtungen auseinander; es ist begreiflich, daß der Schweiß leicht durch Zersetzung sowohl alkalische wie saure Reaktion annehmen kann. Der Schweiß der Pflanzenfresser ist als alkalisch, der der Fleischfresser als sauer angegeben.

Die Menge der festen Stoffe beträgt 0,44—2,28%, die Menge der Mineralstoffe = 7%. Die Gefrierpunktserniedrigung im Mittel 0,237°—0,32°, doch sind auch Werte von 0,08°—1,00° angegeben.

Von Kast⁴⁾ sind die Chloride neben Phosphaten und Sulfaten bestimmt worden und auf die Differenz gegenüber den Verhältnissen im Urine hingewiesen worden.

| Schweiß | Chloride | Phosphate | Sulfate |
|---------|----------|-----------|---------|
| | 1 | 0,0015 | 0,000 |
| Harn | 1 | 0,1320 | 0,397 |

Die organischen Stoffe sind Neutralfette, Cholesterin, flüchtige Fettsäuren, Spuren von Eiweiß, Kreatinin, aromatische Oxysäuren, Ätherschwefelsäuren (Äther-

¹⁾ Viertelj. f. ger. M. 49, 1915.

²⁾ Wiener kl. W. 1903.

³⁾ Virch. Arch. 125, 1891.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 11.

schwefels. zu Schwefels. 1 : 12), Phenole, Skatoxyl, Indoxyl, Harnstoff, Stickstoff bis zu 4,7% dse Gesamtstickstoffes¹⁾.

Bezüglich der Hautblaseninhalte erstrecken sich die Untersuchungen auf die einfachsten Feststellungen.

Von Schlesinger²⁾ sind die Konzentrationen bestimmt worden und sind, wie in nachstehender Tabelle größtenteils ersichtlich geringer als das entsprechende Blutserum gefunden worden.

| | Blutserum | Mittlere Blaseninhalts- dichte |
|--------------------------|-------------|--------------------------------------|
| Urticaria | 1,031—1,031 | 1,028 |
| Erythema multiforme . . | 1,030—1,031 | 1,026 |
| Erysipel bullos. | 1,030—1,031 | 1,027 |
| Druckblase | 1,029—1,031 | 1,023 |
| Ekzem | 1,029—1,031 | 1,022 |
| Vesicansblasen | 1,029—1,032 | 1,034 |
| Brandblasen | 1,028—1,031 | 1,025 |
| Vakzine | 1,030—1,031 | 1,028 |
| Pemphigus | 1,028—1,032 | sehr wechselnd |
| Herpes zoster | 1,029—1,031 | 1,036 |

Bei den Blasen von Pemphigus chronicus finden sich 40—65% Trockensubstanz.

Mörner³⁾ fand: 50,31% Eiweiß,
13,59% Globulin,
0 11% Fibrin,

eine Kupferoxyd reduzierende Substanz, kein Brenzkatechin.

Anasarkatflüssigkeit erweist sich als sehr arm an festen Stoffen; spez. Gewicht 1,005—1,013; Eiweiß geringer als 10%₁₀₀; bei Nierenaaffektionen mit Amyloidose geringer als 1%₁₀₀; Harnstoff, 1—2%₁₀₀; Zucker nachweisbar Hofmann⁴⁾.

Tränen.

Wasserklare, oder leicht trübe, opaleszierende farblose Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und salzigem Geschmacke.

Nach Harnack⁵⁾ 1,4% Salze (nach Arlt-Lenk⁶⁾ 1,2% Kochsalz), Spuren Globulin und Albumin; nach Muck⁷⁾ auch Rhodan Spuren bakterizider Wirkung.

Stoffwechsel bei Hauterkrankungen.

Frägt man nach der wissenschaftlichen Prüfung des Einflusses der Haut auf den Stoffwechsel, so ist die Antwort nicht nur im ganzen dürftig, sondern in manchen Gebieten direkt negativ.

Die ersten Untersuchungen über Energieumsatz wurden unter Noordens Leitung von Stüve⁸⁾ bei ausgedehnter Psoriasis gemacht und ergaben normale Werte für den Sauerstoffverbrauch und die Kohlensäureabgabe; dasselbe Resultat

¹⁾ Argulinsky, Pflüg. Arch. 46.

²⁾ Virch. Arch. 130, 1892.

³⁾ Skand. Arch. f. Phys. 5.

⁴⁾ D. Arch. f. kl. M. 94.

⁵⁾ Fortschr. d. Med. 1893.

⁶⁾ Arch. f. Oph. (1855).

⁷⁾ Münch. med. W. 1900.

⁸⁾ Arch. f. Derm. u. S. 36, 1896.

ergab die Untersuchung von Tendlan¹⁾ bei Hautatrophie und Mayer²⁾ und Salomon bei Sklerodermie. Nur bei Myxödem liegen Angaben von Magnus-Levy³⁾ über Herabsetzung des Stoffwechsels vor. Er fand bei vier Patienten den Sauerstoffverbrauch auf 48—60% und die Kohlensäureabgabe auf 48—60% des Normalen herabgesetzt; unter spezifischer Therapie stieg der Umsatz bis nahezu zur Norm, um bei Aussetzen der Therapie wieder zu fallen.

Chemische Hautreize erhöhen den Gaswechsel mehr oder weniger. Nach Versuchen von H. Winternitz und A. Loewy⁴⁾ steigern Neutralsalzbäder um 6%, Kohlensäurebäder steigern den respiratorischen Quotienten bei Sauerstoffverbrauch auf über 1; dabei wird Kohlensäure von der Haut resorbiert (Erhöhung der Kohlensäurespannung), stärkere Steigerung erzielen Kohlensäure-Schlamm-bäder, die stärkste Steigerung Senfbäder, während Schwefelbäder keine Erhöhung erzielen.

Gaswechselsteigerung ist auch durch mechanische Reize (Sandbäder) erzielbar.

Dieser geringen Einflußnahme auf den Stoffwechsel widersprechen aber nicht nur die Beobachtungen, die sich jedem Laien bei schweren Hauterkrankungen aufdrängen, wenn durch Jucken, Schmerzen, Abnehmen der Eßlust und Abmagerung entstehen, es gibt auch eine ganze Reihe klinisch festgestellter Stoffwechseländerungen, die teils die Haut affizieren, teils von Hauterkrankungen hervorgerufen werden.

So schaffen ja fieberhafte und kachektische Zustände eine sehr auffallende, krankhafte Beschaffenheit der Haut (Abschülferung, Trockenheit, Fältung der Haut, Furchung und Entfärbung der Nägel), während andererseits eine Reihe von Hautkrankheiten (Erythem, Dermatitis, Pemphigus, Verbrennung, Syphilis) mit Fieber einhergehen. Es ist daher natürlich, daß man, wo der allgemeine Stoffwechsel ungeändert schien, bei den Teilfunktionen desselben Anomalien suchte.

In dieser Beziehung war vor allem eine Beeinflussung einer der vornehmsten Hautfunktionen, der Wasserabgabe, anzunehmen.

Aber auch hier fehlen klare, einwandfreie Angaben über die Beeinflussung der Wasserabgabe bei Hautkrankheiten.

Gegenüber der ursprünglichen Annahme, daß gefirnißte Tiere an der Unterdrückung der Hautatmung (Lassar⁵⁾) oder an gesteigerter Wasserabgabe (Babak⁶⁾) zugrunde gehen, hat Quincke⁷⁾ in einer Reihe von Versuchen an Hautkranken festgestellt, daß, während dem Gesunden 25% der Flüssigkeitsaufnahme, beim Ekzemkranken und insbesondere beim nässenden Ekzem 48% abdunsten. Auch Schwenkenbecher⁸⁾ findet bei Ichtyosis congenita Erhöhung der Wasserabgabe pro Stunde und Kilogramm 0,5 g); Reiß⁹⁾ bei angioneurotischem Ekzem, Baral bei trockenem Ekzem. Dementsprechend gibt Leichtenstern¹⁰⁾ eine Verringerung um 40—60% bei Myxödem an.

Im Anschlusse an die Besprechung der Hautperspiration seien kurz die wichtigsten, feststehenden Tatsachen bezüglich der Resorption der Haut angeführt.

Mit guten Methoden (Plethysmograph, Fleischer⁷⁾) war Aufnahme von Wasser

¹⁾ Virch. Arch. 1902.

²⁾ Zitiert nach Noordens Path. d. Stoffw.

³⁾ Zeitschr. f. kl. Med. 52, 1904.

⁴⁾ Berl. kl. Med. 1902.

⁵⁾ Siehe Handbuch der Biochemie A. Lorenz.

⁶⁾ Virch. Arch. 77, 1879.

⁷⁾ Pflüg. Arch. 108, 1905.

⁸⁾ Derm. Monatsh. 10, 1890.

⁹⁾ Arch. f. An. u. Ph. 79, 1904.

¹⁰⁾ Annal. de la derm. et d. S. 9, 1898.

¹¹⁾ D. med. W. 19, 1893.

nicht nachzuweisen, ebensowenig die von Salzen in wäßriger Lösung (Jodkali, salizyls. Natron).

Nach Filehne⁸⁾, der in der Durchtränkung der Epidermis mit Cholesterinfetten den Grund für den Schutz gegen Wassereindringen sieht, werden nur die lipoidlöslichen Substanzen aufgenommen (Schwefel, Sublimat, Bleiazetat, Jod, Eisenchlorid, Eisensulfat, die auch durch eine mit Lanolin getränkte Membran gehen), während Kochsalz, Kaliumchlorid, Jodkali, Eisenkarbonat, Arsen, Ung. cinereum nicht aufgenommen werden.

Auch nach Schwenkenbecher sind lipoidlösliche Stoffe von der Haut (von Mäusen) resorbierbar.

Nach Frankenhäuser⁹⁾ gibt es keine kataphoretische Einverleibung von Stoffen in die Haut, sondern nur Ionenwanderung (Iontophorese), und zwar mit konstantem Strom und proportional der Dauer und Stärke des Stromes und der Ionenwanderungsgeschwindigkeit.

NaOH, HCl, HgCl₂ eignen sich sehr gut hierbei; Strychnin und Cyan z. B. führen fast augenblicklich den Tod des Versuchstieres herbei.

Die Konzentration und die Art des Lösungsmittels ist gleichgültig.

Nicht elektrolytische Bestandteile (Gummi, Zucker) werden nicht einverleibt; so ist von Alkohol auch nicht einmal eine Reizwirkung zu beobachten; in therapeutischer Beziehung wichtig ist die Einführungsmöglichkeit für Kokain, Adrenalin, (Schwermetallsalze, Lithiumsalze).

Auch bezüglich des Eiweißumsatzes existieren keine auffallenden Abweichungen, nur bei Syphilis ist auch ohne Fieber die Eiweißzersetzung erhöht gefunden worden. Bei solchen Untersuchungen war es auch nötig, festzustellen, wieviel Stickstoffsubstanz lediglich auf mechanischem Wege (Abschülferung, Sekret, Verlust) bei Hauterkrankungen verloren gehe; in einem exzessiven Fall von Pemphigus fand Salomon¹⁰⁾ einen täglichen Verlust von 5 g N.

Auch die Untersuchungen des Blutes haben bei den gewöhnlichen, analytischen Bestimmungen keine besonderen Änderungen ergeben. Dies gilt insbesondere von den Angaben über Alkaleszenz und spezifisches Gewicht sowie Eiweißgehalt.

In bezug auf die Konzentration zeigt nur die Verbrennung ein auffallendes Verhalten, da es zu einer Steigerung des spez. Gewichts bis zu 1,065—1,073 kommt; auch bei Herpes zoster ist ein spez. Gewicht von 1,031—1,041 angegeben; bei schweren hämorrhagischen Hauterkrankungen ist dagegen Absinken der Konzentration beobachtet. Bei diesen letzteren Erkrankungen ist auch hie und da Verminderung der Gerinnungsfähigkeit beobachtet.

Es ist begreiflich, daß die Stoffwechseluntersuchungen besonders reichlich den Harn in ihren Bereich gezogen haben.

Vor allem waren es Änderungen des Wasser- und Salzgehaltes und der Azidität, die man insbesondere bei Ekzemen in wesentliche Beziehungen zu der Hauterkrankung gebracht hat, ohne daß ein ätiologischer Zusammenhang hätte nachgewiesen werden können.

Mit noch größerer klinischer Berechtigung ist das Auftreten von verschiedensten Hautaffektionen bei „uratischer Diathese“ in ätiologischen Zusammenhang mit der Harnsäure gebracht worden und in diesem Sinne ebenso sehr die vermehrte wie verminderte Harnsäureausscheidung als Ursache berücksichtigt worden, im ersten Falle als Zeichen erhöhter Produktion, im zweiten Falle als Zeichen der Retention,

¹⁾ Berl. klin. W. 3, 1898.

²⁾ Berl. kl. W. 3, 1898.

³⁾ Zeitschr. f. exp. P. u. Th. 3.

⁴⁾ Noorden, Path. d. Stoffw. 255.

in jedem Falle als Vermehrung des Blutgehaltes an Harnsäure. Gerade diesbezüglich kann man die Bedeutung der Harnsäure als alleinige Ursache negieren, denn bei Leukämie, wo sowohl im Blute wie im Urin weitaus die höchsten Harnsäurewerte zu finden sind, werden die betreffenden Hauterkrankungen nicht beobachtet.

Wenn also der Harnsäure hierbei eine Bedeutung zufällt, so kann dieselbe nur im Zusammenhang mit einem anderen Faktor resp. im Zusammenhang mit noch einer anderen insbesondere lokal auftretenden Gewebeeigenschaft gegeben sein.

So könnten ja kleine Säureproduktionsanomalien, die bei normalen Gewebs-säften leicht neutralisiert werden, bei Harnsäurereichtum in schwer gelöster Form durch Kombination ihrer Säureeigenschaften oder durch eine spezifische Affinität zu pathologischen Beeinflussungen führen.

Wie sehr in dieser Beziehung Depotdifferenzen in Frage kommen, zeigt das Studium der Kochsalzausscheidung bei einer Reihe von Hauterkrankungen.

Bei Ekzemen, Prurigo usw. hat S. Groß¹⁾ aus der Koinzidenz, die Krankheitsbesserungen resp. das Abschwellen der Haut und exzessive Kochsalzausscheidung aufwiesen, erschlossen, daß die Haut mit ihrer Fähigkeit Wasser aufzunehmen auch ein Kochsalzdepot des Organismus darstellen müsse, das zu Zeiten der Verschlechterung des Zustandes (Schwellung der Haut) ansteige, bei Besserung (während der Spitalbehandlung) wieder entleert werde.

Später hat J. H. Tadtner²⁾ gefunden, daß bei chlorarmer Diät über ein Viertel, bei chlorreicher Diät über ein Drittel des gesamten Körperchlors an der Haut aufgestapelt ist; vom Injektionschlör werden 31—76% in der Haut aufgespeichert, bei Chlorentzug 60—90% der Haut entzogen.

In bezug auf pathologische Stoffe ist nicht nur häufig hervorgehoben worden, daß Albuminurie die Folge von Hauterkrankungen sei (besonders klar bei Verbrennungen, Abkühlungen, Firnissen der Haut), sondern auch, daß Hauterkrankungen die Folge von Albuminurie und Diabetes mellitus seien. Wenn auch exzessive Ausscheidungsverhältnisse dieser Substanzen pathologische Verhältnisse einzelner Gewebe sehr verständlich erscheinen lassen, so darf man nicht außer acht lassen, daß auch hier wieder das krankmachende Agens noch in einem zweiten Faktor liegen muß, der gefäßerkrankend wirkt. Jedenfalls beobachtet man nicht nur das Ausbleiben solcher Hauterkrankungen in einer großen Zahl exzessiver Ausscheidung, sondern auch das Auftreten bei ganz minimaler Ausscheidung von Eiweiß oder Zucker.

Albumosen sind bei Verbrennungen häufig zu finden. Hämoglobinurie ist bei einer Reihe von Fällen von zirkumskriptem Ödem beschrieben; der Einfluß der Abkühlung in diesen Fällen legt den Zusammenhang mit paroxysmaler Hämoglobinurie nahe.

Eine besondere Bedeutung hat das Vorkommen von Hämatoporphyrin bei Hauterkrankungen gewonnen.

Das Hämatoporphyrin, ein intermediäres Stoffwechselprodukt im Abbau des Hämoglobins und Gallenfarbstoffe, ist ein fluoreszierender Körper, der das ultraviolette Licht derart zu verstärken imstande ist, daß es zu Schädigungen der dem Lichte ausgesetzten Körperstellen führt (Hydroa aestivale und vacciniforme).

Nachdem Anderson³⁾ und Linser⁴⁾ zuerst das Vorkommen von Hämatoporphyrin bei Hydroa konstatiert hatten und von Hausmann⁵⁾ experimentell das

¹⁾ Wiener kl. W. 12, 1899.

²⁾ Arch. f. ang. P. 63, 1910.

³⁾ Brit. J. of Derm. 1898.

⁴⁾ Arch. f. Derm. u. S. 79—80, 1906.

⁵⁾ Bioch. Zeitschr. 30, 1911.

Hämatoporphyrin bei Mäusen als photodynamisch erwiesen war, und Ehrmann¹⁾ auf die Möglichkeit einer ätiologischen Bedeutung des Hämatoporphyrins für diese Krankheit hingewiesen hatte, ist diese durch die Experimente von Perutz²⁾, Götzl³⁾ und insbesondere durch das Selbstexperiment von Meyer-Betz⁴⁾ unwiderleglich erwiesen worden.

An Stelle des Hämatoporphyrins können im Urin auch dessen Reduktionsprodukte Mesoporphyrin, Porphyrinogen erscheinen. Zum spektroskopischen Nachweis ist daher Vorbehandlung des Urins mit übermangansaurem Kali nötig.

Melanogen (die Vorstufe von Melanin) ist von Eppinger⁵⁾ durch Fällung mit Quecksilbersulfat, Umfällung aus Methylalkohol durch Äther isoliert worden; es gab nicht nur Dunkelfärbung bei Oxydation, sondern auch Thormählensche und Tryptophan- und Pyrrolreaktion*). Bei Tryptophanfütterung resp. bei Fleischkost steigt die Melaninausscheidung, bei Kohlehydratkost sinkt sie.

Nach keiner Richtung sind die chemischen Untersuchungen so intensiv betrieben worden wie nach der, das vermutete ursächliche Gift der verschiedensten Hautkrankheiten zu finden. Veranlassend für diese Bestrebungen mag die Erfahrung gewesen sein, die die tägliche Beobachtung insbesondere in bezug auf den Verdauungstrakt aufdrängt.

Dahin gehören vor allem die Beobachtungen über Exantheme, die individuell nach Genuß von Muscheln, Spargel, Erdbeeren, Käse auftreten, geradezu experimentell stets hervorzurufen sind.

Einen weiteren Hinweis boten die Hauterkrankungen der Säuglinge, wo nicht nur der Zusammenhang mit der Ernährung leicht zu erbringen war, sondern auch der Beweis durch die Besserung nach Änderung der Nahrung. Gerade bei den Verdauungskrankheiten resp. Hautkrankheiten, die man auf Anomalien der Verdauung zurückführt, liegt eigentlich wenig Tatsächliches vor, und es ist eigentlich der erste Befund diesbezüglich die Angabe Freunds und Mraceks⁶⁾ sowie Singers⁷⁾ über Vermehrung von Ätherschwefelsäuren, Indoxyl und Skatoxyl, Phenolen im Harn bei Urticaria, Erythema toxicum, Prurigo usw., die den Schluß auf Vermehrung der Eiweißfäulnis im Darne gestattet.

Wenn gegenüber diesen und ähnlichen Beobachtungen hervorgehoben wird, daß solche Hautkrankheiten auch ohne Vermehrung der angeführten Produkte vorkommen und andererseits auch exzessive Mengen solcher Produkte wieder ohne Hautkrankheiten sich finden, so vermag dies nicht die Bedeutung dieser Produkte für die Hauterkrankungen hinwegzuleugnen. Es kann natürlicherweise auch Hautkonstitutionen geben, die selbst einer größeren Menge Darmgift widerstehen können, während andere wieder gegenüber geringen Mengen erkranken.

Für die Bedeutung der Darmprodukte kann jedenfalls die Wirkung der Abführmittel resp. der Darmdesinfizientien (Menthol, Ol. aeth. Menth. pip.) angeführt werden.

Aus der Noordenschen Schule ist demgegenüber wieder darauf hingewiesen worden, daß durch einen Teil der in Hinsicht auf die Darmfäulnisbekämpfung angewandten Mittel (Hefe) die Ätherschwefelsäureausscheidung nicht vermindert

¹⁾ Arch. f. Derm. u. S. 97, 1909.

²⁾ Wiener kl. W. 23, 1910.

³⁾ Wiener kl. W. 24, 1911.

⁴⁾ D. Arch. f. kl. M. 112, 1914.

⁵⁾ Bioch. Zeitschr. 28, 1900.

^{*)} Nach Eppingers Annahme handelt es sich um n-Methylpyrrolidinoxycarbon-säure, die in Form einer Ätherschwefelsäure an der einen oder anderen sauren Gruppe amidiert ist.

⁶⁾ Wiener kl. W. 1894.

⁷⁾ Wien. kl. W. 1894.

werde. Mag dies auch für den einzelnen Fall die Unrichtigkeit dieser Annahme dartun, die Zahl der Berichte über nach „Darmdesinfektion“ erzielten Besserungen ist zu groß, um an ihrer Bedeutung zu zweifeln¹⁾. Freilich wird man nicht schablonenmäßig jede derartige Hauterkrankung — selbst wenn sie auf intestinaler Basis beruht — der Eiweißfäulnissteigerung zur Last legen dürfen.

Die Anomalien der Verdauung sind so verschiedenartig, das Entstehen reizend-wirkender Substanzen unter gestörten Verhältnissen so leicht, daß man zum mindesten doch auch auf die Anomalien der Kohlehydrat- und Fettveränderungen im Darm Rücksicht nehmen muß.

Aus Kohlehydraten wie aus Fetten können — um nur einiges zu nennen — anormale Säuren sich durch Gärung und Ranzigwerden entwickeln, die nicht so wie die normalen zerstört, zu Kohlensäure „verbrannt“ werden, sondern nach Art der Oxalsäure unverändert, oder sich an Eiweißkomplexe anschließend zellreizend im Organismus zirkulieren.

Die Fette können bei reichlicher Einführung nicht nur Seifen im Übermaß bilden und nach ihrer Resorption auf der Haut ebenso reizend wirken, wie wenn sie äußerlich appliziert würden (eigene Beobachtungen bei Erythema toxicum); es können auch abnorme Glyzeride zur Resorption kommen und auf der Haut zur Ausscheidung gelangen.

Es muß sich hierbei nicht immer um Einführung verdorbener Nahrung handeln; auch bei einwandfreier Nahrung kann durch mangelhafte Sekretion der Verdauungsdrüsen (zu schnelle Einführung oder ungenügende Verkleinerung der Nahrung, Ärger während des Essens, ein Überwiegen der bakteriellen Veränderungen über die Fermentwirkung zustande kommen; eine zu starke Alkalinität des Darminhaltes verhindert die rechtzeitige Verzuckerung der Kohlehydrate und begünstigt die Gärungen im Dickdarm, während eine zu geringe Alkalinität die Verdauung der Eiweißkörper verlangsamt und abnorm große Mengen derselben der Dickdarmfäulnis zuführt (Zermer²⁾).

So sind also die verschiedensten Bedingungen für Entstehung anormaler Produkte gegeben, wenn auch die Ätherschwefelsäure, die ja nur für einen Typus der Verdauungsstörung ein Hinweis sind, gering sein sollten.

Nächst den Hauterkrankungen mit Verdauungsanomalien sind es aber noch eine ganze Reihe von Hauterkrankungen gewesen, bei denen das Gift als Ursache gesucht wurde.

Es hat sich hierbei zunächst um den Nachweis der Toxizität von seiten des Urines gehandelt.

So hat Chatinière³⁾ den Urin Lepröser weniger giftig gefunden, als den Gesunder und Calderon⁴⁾ hat diesen Befund nicht nur bestätigt, sondern durch den Nachweis erhöhter Toxizität des Serums ergänzt.

Die Bedeutung dieser Befunde wurde aber durch die Angabe Fisichellis⁵⁾, daß der Urin von Kranken mit Lepra tuberculosa giftiger als normal sei, erschüttert.

Ein ähnlicher Widerspruch hat sich dann noch bei anderen Krankheiten in den Beobachtungen über Giftigkeit des Urins gezeigt. So haben Griffith⁶⁾ bei Ekzema ein, Ptomain „Ekzemin“ isoliert, das Fieber und Tod bei Kaninchen erzeugte;

¹⁾ Auch bei Pemphigus lassen sich durch Darmdesinfektion und vegetarische Diät überraschende Erfolge erzielen.

²⁾ Arch. f. Verdauungskrankh. 7, 1901.

³⁾ Annales de Derm. et de S. 1895.

⁴⁾ Giorn. ital. del mal dell pell. 32, 1877.

⁵⁾ Ref. med. 350, 1893.

⁶⁾ Compt. rend. 116, 1205, 1893.

Tete und Vendome¹⁾ ähnliche Wirkungen bei Dermatitis herpetiformia erzielt, Carrière und Gilbert²⁾ bei Werlhofscher Krankheit, Pini beim Pemphigus vegetans, Oro und Mosca³⁾ bei Psoriasis Vermehrung der Toxizität des Urines gefunden. Von Colombini⁴⁾ dagegen ist bei Ekzema sowohl Vermehrung wie Verminderung der Toxizität angegeben worden; er bezieht den Unterschied auf die Form derselben und findet Verminderung beim nässenden Ekzem, wo viel Sekret vom Organismus ausgeschieden werde.

Es wäre aber auch leicht möglich, die Verschiedenheit der Befunde damit zu erklären, daß diese Erkrankungen, wie ja das zeitweise Aufschließen neuer Eruptionen bezeugt, Abwechslung in der Entwicklung — nebst Verschlechterungen auch wieder Besserungen zeigen — und dementsprechend auch die Toxizität des Urins wechseln kann. Damit stimmt es z. B. überein, daß bei den Infektionskrankheiten, wie Morbilli, Scarlatina usw., auf der Höhe der Erkrankung vergeblich nach Diaminen gesucht wurde, während nach dem Verschwinden des Exanthems von Kerry und Kobler⁵⁾ im Urin reichlich Diamine gefunden wurde.

Nachdem seit Dezennien die Pellagra auf den Genuß von verdorbenem Mais zurückgeführt wurde und eine ganze Reihe wirksamer giftiger Substanzen dargestellt waren, haben in letzter Zeit zwei neue Auffassungen über die Ätiologie der Pellagra Geltung gewonnen.

Die eine Annahme geht auf die photodynamischen Versuche Tappeiners⁶⁾ zurück, der mit seinen Schülern gezeigt hat, daß dünne Lösungen gewisser fluoreszierender Stoffe, welche im Dunkeln keinerlei Giftigkeit besitzen, bei Belichtung starke chemische und physiologische Wirkungen auszuüben imstande sind. Die Wirkung hängt, wie Tappeiner gezeigt hat, mit der Fluoreszenz der Substanzen zusammen, denn sie kommt nicht zustande, wenn man die vom photodynamischen Agens absorbierten Strahlen des Lichtes ausschaltet.

Hausmann hat nachgewiesen, daß 0,1 g Hämatoporphyrin Mäusen injiziert, dieselben bei Belichtung nicht nur erkranken macht, sondern auch tötet. und Raab⁷⁾ hat nach Eosininjektion Nekrose der belichteten Ohren der weißen Maus beobachten können.

Horbaczewski⁸⁾, Lode⁹⁾, Raubitschek¹⁰⁾ finden, daß die Pellagra, ähnlich wie der Fagopyrismus bei albinotischen Pferden und Rindern nach Genuß von Buchweizen, durch die sensibilisierende Wirkung eines fluoreszierenden, im Mais enthaltenen Farbstoffes entstehe.

C. Funk¹¹⁾ aber nimmt an, daß ähnlich, wie bei Beriberi, Skorbut und Barlowscher Krankheit die Pellagra durch den Mangel der Maisnahrung an gewissen lebenswichtigen Substanzen, — Vitaminen — entsteht.

Suarez¹²⁾ kommt zum Schlusse:

Der blaue fluoreszierende, im Mais enthaltene Stoff (Zeochin) wirkt photodynamisch auf rote Blutkörperchen bei intravenöser Einverleibung in Kaninchen

¹⁾ Annal. de dermat. et de s. 8, 1897.

²⁾ Annal. de dermat. et de s. 8, 1897.

³⁾ Annal. de dermat. 4, 189.

⁴⁾ Giorn. ital. del mal e della pelle 32, 1897.

⁵⁾ Wiener kl. W. 1891.

⁶⁾ Münch. med. W. 1900, 1904.

⁷⁾ Zeitschr. f. Biol. 44, 1911.

⁸⁾ Öster. Sanitätswesen 1910, 10, 1912, 21.

⁹⁾ Wiener kl. W. 1910, 13.

¹⁰⁾ Centr. f. Bact. 1, 57, 1911.

¹¹⁾ Jl. of phys. 45, 1912.

¹²⁾ Bioch. Zeitschr. 77, 1916.

dagegen ist die Zugabe von Zeochin zum Futter während 6 Monate bei Mäusen ohne nachteilige Wirkung.

Auch bei Hautbrandwunden hat das überraschend schnelle Einsetzen eines komatösen, zum Tode führenden Zustandes frühzeitig die Annahme eines Giftes wahrscheinlich gemacht.

Nachdem Lustgarten¹⁾ die Vergiftungserscheinungen auf bakterielle Zersetzungsprodukte der verbrannten Hautoberfläche bezogen hatte und Kijanitzin²⁾ nach Briegers Ptomainmethode im Blut und Harn eine nicht weiter charakterisierte Substanz gefunden hatte, die zu 0,3 g Kaninchen tötet, haben Freund und Reiß³⁾ zuerst als Erste nachgewiesen, daß im Urin nach Verbrennungen Pyridin nachweisbar sei und haben mit Rücksicht auf die schweren toxischen und insbesondere gefäßkontrahierenden Wirkungen der Pyridinhomologe diese Substanz als ursächlich des Verbrennungstodes hingestellt.

Von Spiegler⁴⁾ ist unter 12 Fällen in 9 Fällen dieser Befund bestätigt worden, außerdem hat Spiegler und Fränkel⁵⁾ eine Substanz, die sich durch reichlichen Gehalt an bleischwärendem Schwefel auszeichnet (Ceptein) und eine Substanz, welche, ohne gärfähig zu sein, alkalische Kupferlösung in der Hitze stark reduziert, gefunden. Weidenfeld⁶⁾ beobachtete nach Implantation von verbrühter Haut Erkrankung und Tod von Meerschweinchen und Scholz⁷⁾, daß nur die Verbrühung bluthaltiger Ohren tödlich wirkt.

Das jüngste Objekt dieser Suche nach dem Gift stellen die Serumexantheme dar, bei deren Entwicklung allerdings ein Minimum von tatsächlich chemischer Erkenntnis durch eine Unsumme von Nomenklatur ersetzt wurde (Präzipitin, Komplenken, Immunkörper usw.).

So sehen wir bei Betrachtung dieser ganzen Forschungsrichtung, daß der Mediziner in seinem steten Bestreben nach Erkenntnis der Ätiologie jede neue Bereicherung unseres chemischen Wissens zur Erklärung seiner Rätsel heranzuziehen sucht.

Zur Zeit der Erkennung der Alkaloide suchte und fand man alkaloidähnliche „Ptomaine“, nach der Publikation der Briegerschen Darstellung von Putrescin fand man Diamine, dann nach der Baumannschen Ätherschwefelsäurebestimmung, die Vermehrung dieser, man kam über die Peptotoxine zu den Toxalbuminen und schließlich zu den Lipoiden und Vitaminen als Krankheitsursachen.

Kurzum man ist, nachdem man ursprünglich in einem möglichst komplizierten, dem menschlichen Zellaufbau möglichst fernliegenden chemischen Aufbau den Giftcharakter gesucht hat, nach und nach von den Abbauprodukten zu den eigentlichen Bausteinen der Zelle resp. deren Anomalien rekuriert und hat damit als das Giftige alles das anzusehen gelernt, was den normalen Ablauf des Stoffwechsels zu beeinträchtigen resp. zu ändern vermag und in dieser Beziehung übt in letzter Linie auch der Mangel einer lebenswichtigen Substanz — Vitamin — auch eine Giftwirkung aus⁸⁾.

Betrachten wir am Schlusse dieser Zusammenstellung die Folgerungen für Hautpflege und Kosmetik zu ziehen, so müssen wir uns darüber klar werden, daß weder die chemische Analyse der Haut noch auch die bisherige Kenntnis der mit

¹⁾ Wiener kl. W. 4, 1891.

²⁾ Virch. Arch. 131, 1896.

³⁾ Arch. f. Derm. u. S. 25, 141, 1893.

⁴⁾ Wiener med. Bl. 19, 1896.

⁵⁾ Wiener med. Bl. 20, 1897.

⁶⁾ Arch. f. Derm. u. S. 61, 1902.

⁷⁾ Münch. med. W. 47, 1900.

⁸⁾ Freund, Toxin-Nachweis, Öst. Chem. Ztg. 3, 1893.

Hauterkrankungen einhergehenden Stoffwechselstörungen uns ein befriedigendes Verständnis jener Vorgänge gestatten, auf die es bei der Hautpflege ankommt.

Was wir anstreben müssen, ist die Kenntnis jener Umstände und Substanzen, die den normalen Ablauf der einzelnen physiologischen Funktionen der Haut in vermehrender oder vermindender Richtung beeinflussen, das chemische Funktionieren jener Prozesse, deren Endergebnisse die geistvollen Untersuchungen Unnas uns aufgeklärt haben.

Dies kann bei der Haut nicht so einfach wie bei anderen Organen, aber doch teilweise in der Form von Durchblutungen des überlebenden Organes oder Organbreis geschehen mit Feststellung der sich ergebenden Änderungen im Fett-, Eiweiß- oder Lipoid- usw. Gehalt resp. der Beeinflussung bei Zufügung alterierender Reagentien, Nährstoffen, Organextrakte. Ebenso wird es nötig sein, um den Einfluß von Ernährungsanomalien, bakteriellen Einflüssen, psychischen Reizzuständen, wie dies ja in vielen krassen Fällen von Krankheiten (Pellagra, Skorbut usw.) geschehen ist, auf dem Wege des lebenden Experimentes die Verhältnisse zu studieren, kurzum experimentelle Chemie zu betreiben.

Dabei kann es ja nur ermunternd wirken, daß die Betätigung des Funktionierens der Haut unter normalen Bedingungen, wie tausendfältige Erfahrung zeigt, keine Erkrankung nach sich zieht, ja den gesunden Zustand aufrecht erhält.

Die Anomalien können daher nur zwei Ursachen haben. Exzessive Beanspruchung durch Reize mechanischer, chemischer, thermischer, bakterieller Natur oder ohne solche Reize Anomalien in der Bildung der Haut resp. im Wiederaufbauen derselben, wie dies bei einer Reihe konstitutioneller Erkrankungen (Anämien, Tuberkulose, Diabetes, Nephritis) bekannt ist.

Und wiewohl schließlich jede Organeinwirkung auf chemische Wirkungen zurückzuführen ist, wird man hierbei doch nie vergessen dürfen, daß die Gewebe des Organismus keine Eprouvetten darstellen, sondern daß es in ihrem Wesen gelegen ist, daß die chemischen Einwirkungen durch physikalische Hemmungen der Zellorganisation, insbesondere Gefäßnervenbeeinflussungen reguliert sind.

Ein experimenteller Nachweis für diese alte klinische Erfahrung liegt in Versuchen, bei denen Heß und Müller¹⁾ fanden, daß aromatische m-Diamine (Toluylen- und Phenylendiamin) ebenso Pyrocin und Toluyldiazin nach subkutaner Injektion, ohne Hydrämie, rein durch Alteration der Kapillaren Ödeme erzeugen. Es wird daher die Beeinflussung dieser physiologischen Bedingungen eine vor allem wichtige Aktion bleiben müssen.

¹⁾ Wiener med. W. 27, 121, 261, 1914.

Kapitel 24.

Die Beziehungen zwischen Dermatologie und Kosmetik.

Von Prof. Dr. H. Paschkis-Wien.

Die Beziehungen zwischen Dermatologie und Kosmetik scheinen so nahe, daß man die letztere wohl auch als eine Zweigwissenschaft der Dermatologie bezeichnet. Das sagt zu viel und zu wenig; zu viel, denn es sind die größten und wichtigsten Teile der Lehre von den Hautkrankheiten davon ausgeschlossen, zu wenig, denn die Kosmetik umfaßt auch Teile der übrigen Medizin und gar manche zu dieser überhaupt nicht gehörige Kapitel. Da aber der weitaus größere und namentlich der für die ärztlichen und anderen Laien sichtbarste Teil der Kosmetik sich mit allerlei Fehlern der äußeren Haut beschäftigt, so besteht wohl ein zureichender Grund für die Zusammengehörigkeit beider Disziplinen. Vielleicht könnte man sogar annehmen, daß die Kosmetik früher da war und die Ärzte erst durch die Beobachtung kleiner Anomalien und geringfügiger Erkrankungen der Haut dazu gelangt sind, sich eingehend mit diesem höchst wichtigen Organ zu beschäftigen. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß sich in den Lehrbüchern der alten Ärzte sehr zahlreiche Vorschriften zur Behebung gewisser Schönheitsfehler finden, während von den gemeinsten Hautkrankheiten kaum irgendwo die Rede ist. Wenn auch der geläufigste Teil der Kosmetik sich, wie schon bemerkt, auf geringe Krankheiten, ja selbst auf nur in der Einbildung vorhandene Fehler erstreckt, so hat sie doch auch sonst recht große Bedeutung und Wichtigkeit, da die meisten Menschen auf das Urteil ihrer Nebenmenschen in Hinsicht auf ihr äußeres Ansehen das größte Gewicht legen. Selbst bei schweren und bedenklichen Hautkrankheiten sind die ersten Fragen des Kranken, wie sehe ich aus?, merkt man etwas?, und es gehört zu den wichtigsten Aufgaben des Arztes, die Behandlung so zu leiten, daß während derselben die betroffene sichtbare Hautstelle möglichst wenig verhäßlicht und nach Beendigung tunlichst schön, mindestens aber nicht verunstaltet wieder hergestellt wird, eine Aufgabe, welcher auch der Chirurg zu entsprechen immer bemüht sein muß.

Der Teil der Kosmetik, welchem dieses Buch gewidmet ist, bezieht sich nur auf die zu den gedachten Zwecken verwendeten Mittel, und zwar wohl hauptsächlich mit jenen, welche bei der vulgären Pflege und „Verbesserung“ der Schönheit gebraucht zu werden pflegen. Die Schönheitsfehler, welche eine derartige Behandlung verlangen, sind angeborene oder erworbene in der Regel geringfügige Anomalien

oder Erkrankungen der Haut oder die Folgen von solchen. Auf die Pathologie derselben kann hier nicht eingegangen, bezüglich der Anatomie, der Physiologie und der Chemie der Haut muß auf das in den betreffenden Kapiteln darüber Gesagte hingewiesen werden. Selbstverständlich beschränke ich mich auf Anomalien, bei welchen äußerlich anzuwendende, also der kosmetischen Chemie zugehörige Mittel gebraucht werden und werde andererseits die der sogenannten physikalischen Therapie angehörenden Prozeduren, wie Licht, Elektrizität, obgleich sie in der modernen Kosmetik außerordentlich wichtig, ja unentbehrlich sind, nicht berücksichtigen. Weiterhin gibt es nicht wenige Schönheitsfehler, welche von recht entfernten Ursachen bedingt nur insofern zur Dermatologie Bezug haben, als sie sich eben auf der Haut (und deren Anhängen, an den Haaren und Nägeln) zeigen. Hierher gehört z. B. die als Folge von Veränderungen in der Innervation der Blutgefäße auftretende Stauungsröte der Nase, der Hände und Füße (auch die Erythromelie) nicht minder der Haarausfall nach manchen akuten Infektionskrankheiten, wie nach Typhus oder nach Grippe, die Furchenbildung an den Nägeln nach epidemischer Grippe, ihre Spaltung bei Gicht u. a. Häufig genug bleiben die kosmetischen Fehler auch nach dem Verschwinden der Grundkrankheit zurück und werden dann Gegenstand kosmetisch-dermatologischer Behandlung.

Weitaus die häufigsten Ursachen der Schönheitsfehler sind Erkrankungen und Anomalien der Haut (und deren Anhänge) selbst.

Am meisten augenfällig sind Anomalien der Hautfarbe. Abgesehen von diffusen Veränderungen dieser, wie vermehrte Röte bei der schon genannten Erythromelie, bei Plethora, von verringerter Blutfüllung und Veränderung der Zusammensetzung des Blutes und dadurch veranlaßter Blässe, bei Anämie, Chlorose, Leukämie, Kachexie, von Bronzefärbung bei Addisonscher Krankheit, von Gelbfärbung der ganzen Haut oder einzelner Hautpartien bei Ikterus, von Xanthose, welche sämtliche nichts mit der Dermatologie zu tun haben, sind hier zu nennen die mehr oder weniger ausgebreiteten Veränderungen der Hautfarbe, welche durch vorausgegangene Reizungen und Entzündungen gesetzt werden. Die nach lang dauernden Ekzemen, chronisch rezidivierendem Erysipel, nicht selten auch nach Verbrennungen zurückbleibende Hautrötung, welche jeder Therapie spottet, ist Domäne der Kosmetik, nicht minder jene, dem wahren Wortsinn nach tiefer gegründete Röte, welche an unbedeckten Hautstellen durch den chemischen Einfluß der Luft und durch den physikalischen des Lichtes entsteht und auf der Lähmung der kleinsten Hautblutgefäße beruht. Hierher gehört auch die habituelle Rötung der Haut, welche berufsmäßig dem Einflusse flammender Hitze oder auch starkem elektrischem Lichte ausgesetzt wird und selbst nach dem Aufgeben der betreffenden schädlichen Tätigkeiten nicht mehr zurückgeht. Daran schließen sich aus ähnlichen Ursachen, nämlich aus Entzündungen hervorgegangene Mißfärbungen der Haut, welche meist in Ablagerung von aus Blutfarbstoff entstandenem Pigment bestehen und nach Verbrennungen, Verätzungen (Senfumschläge), nach lang andauerndem Druck auf die Haut (Hosen-Rockträger, Mieder, Rockbänder) oder auch nach verheilten durch Ungeziefer verursachten Kratzwunden zurückbleiben. Die mannigfachen Gründe solcher Pigmentationen können nur angedeutet werden.

In weiterem Abstand stehen die bei manchen Hautkrankheiten vorkommenden Verfärbungen, die z. B. manchmal beim Herpes tonsurans das einzig sichtbare Krankheitssymptom bilden oder die bei anderen, wie Pityriasis versicolor durch in ausgebreiteter Lage eingepflanzte Pilze verursacht werden. Bei jenen bringt die dermatologische Behandlung zugleich auch den gewünschten kosmetischen Effekt, bei dieser bringt die eigentlich kosmetische Behandlung, energische Seifenwaschung auch die Heilung. Bei manchen Hautkrankheiten kommt es zu mehr oder weniger

reichlicher Abstoßung von Epidermis, welche dann kreide- bis silberweiß erscheint (Psoriasis), bei anderen wieder zu einer ähnlichen mit Hauttalg gemischten, wobei diese eigentümliche Färbung die Haut schmutzig erscheinen läßt (Ichthyosis), wieder in anderen Fällen findet eine Färbung durch Athmosphärien bei reichlichem Fetterguß und Stagnieren des Sekrets auf der Haut statt (Seborrhoe). Diese akzidentelle Färbung bildet den natürlichen Übergang zu der Schmutzfärbung der Haut bei allerlei Gewerben und Beschäftigungen, welche nichts mehr mit der Dermatologie und nur mit der Kosmetik zu tun haben. Andererseits leitet diese Hautfärbung zu den durch Medikamente überhaupt, besonders aber durch Vaseline (auch Schmieröl) und namentlich durch das schlechte Vaseline der Kriegszeit verursachten gelben, braunen bis bräunlichschwärzlichen Hautfärbungen. Die kosmetische Therapie hat sich mit der Entfernung der gefärbten Auflagerungen, mit dem Ersatz von färbenden und schlechten Arzneistoffen in den zu allererst genannten Fällen nur mit der Deckung der unerwünschten Färbung zu beschäftigen.

Die größte Menge zu der Gruppe der abnormen Färbung liefern die angeborenen und die vererbten Pigmentanomalien; die letztgenannten, die Sommersprossen und einige wenige Fälle absolut flacher eigentlich zu den Mälern zu zählender Linsen sind von den angeborenen nur in Hinsicht auf die Zeit ihres Erscheinens (kaum vor dem 3. Lebensjahr) zu trennen. Wie genügend bekannt, haben die Sommersprossen nur insofern etwas mit dem Sommer zu tun, als sie, obgleich auch während des Winters vorhanden, erst mit der Zeit der länger dauernden Besonnung die größte Intensität der Färbung gewinnen. Sie sind übrigens das Paradigma für die Bedeutung der Kosmetik in der Dermatologie. Man kann ihre Intensivierung gleichwie das Abbrennen der Haut verhindern durch dunkle, namentlich gelbe Deckmittel (Puder, Schminken) oder durch gewisse fluoreszierende Körper (Chinin, Äskulin), man kann sie durch beschleunigte Abstoßung der obersten Hautschichten (Quecksilberpräparate) zerstören, ja man kann es durch geeignete Behandlung so weit bringen, daß sie überhaupt so gut wie gar nicht in Erscheinung treten. Die angeborenen mehr oder weniger großen verschieden dunkel gefärbten Pigmentmäler sind fast ausnahmslos nur der kosmetischen Therapie (Zerstörung wie bei den Sommersprossen oder Deckung durch Schminken) zugänglich; ebenso verhalten sich die bei manchen Erkrankungen vorkommenden oft recht ausgebreiteten, unter dem Sammelnamen Chloasma zusammengefaßten Pigmentanhäufungen, denn sie sind, da ihre unmittelbare Ursache vorläufig noch unbekannt ist, ebenfalls nur rein kosmetisch zu behandeln. Kommt es bei einigen dieser Anomalien durch die Behandlung der Grundkrankheit zum selbständigen Verschwinden des Pigmentes, so ist bei einer anderen Art, dem Pigmentmangel, dem Albinismus und der Vitiligo eine Beeinflussung ganz unmöglich und muß für die Deckung der Fehler durch Kosmetik gesorgt werden.

Zu den wichtigsten Anomalien, welche das einträchtige Wirken der Dermatologie und der Kosmetik erfordern, gehören die der Sekretion der Hautdrüsen, welche letztere den Glanz und z. T. die Glätte der Haut bedingt. Namentlich die Talgdrüsen bzw. das von ihnen abgesonderte Hautfett haben auf diese Eigenschaft der Haut, sowie auf ihr allgemeines Aussehen den wesentlichsten Einfluß. Die Veränderungen der Absonderung beziehen sich zunächst auf die Art, dann besonders auf die Menge des auf die Haut ergossenen Fettes. Es kann flüssig sein und dann die Haut gleichmäßig intensiv glänzend aussehen oder der Hauttalg ist halbfest und erstarrt auf der Hautoberfläche zu mehr oder minder großen hier und da zusammenhängenden oder auch einzeln stehenden Plättchen und Platten. Die eigentliche Ursache des Schmerflusses, der Seborrhoe ist uns so gut als unbekannt; zudem erscheint eine direkte Beeinflussung der physiologischen Tätigkeit

der Talgdrüsen durch Arzneimittel wenigstens gegenwärtig kaum möglich, wenn auch vielleicht die lokale Anwendung des Schwefels auf die feinsten, die Drüsen versorgenden Blutgefäße einwirken und dadurch eine gewisse sekretionsbeschränkende Wirkung geäußert werden sollte. Es bleibt also nichts anderes übrig, als die Behandlung des Symptoms und das ist in diesem Falle eine rein kosmetische Angelegenheit. Der Talg ist zu lösen und von der Hautoberfläche zu entfernen. Wenn man sich an die zweifellos richtige Vorschrift des alten Hebra halten, die Haut reichlich mit Öl, um das eventuell erstarrte Hautfett zu lösen, begießen und abreiben und danach mit Schmierseife oder als kosmetisches Zugeständnis mit Kaliseifenspiritus tüchtig abreiben wollte, so würde man den Zweck wohl erreichen, den Dank des Patienten sich aber kaum erwerben. Selbst in den wenigen Fällen, wo die Seborrhoe große zusammenhängende dicke Talgplatten produziert, wird man die nötige Therapie kosmetischen Forderungen entsprechend bequemer, passender und, was gewiß nicht unwichtig ist, eleganter einrichten können. Man wird den Hauttalg mit irgendeiner Fettcreme (Coldcream, Crème céleste) erweichen und dann zunächst mit einem rasch lösenden Mittel (Benzin, absol. Alkohol) entfernen und in der weiteren Behandlung mit Cream und einer entsprechenden Seife fortfahren. Ist die erste Anzeige, die Entfernung des der Haut aufliegenden Fettes erfüllt, so wird man die Haut besichtigen, ob sie entzündlich gerötet, vielleicht auch geschwollen ist, und unter Berücksichtigung der kurativen Erfordernisse die weitere kosmetische Behandlung einrichten müssen. Man wird eine entsprechende Seife, deren Zusammensetzung und besondere Wirkung dem Kosmetiker bekannt sein muß, man wird ihre Applikation — rasches Abseifen, Liegenlassen des Seifenschäumens, kräftiges oder mildes Abreiben — anordnen; passende, vielleicht aromatische Teil- oder Ganzbäder von verschieden langer Dauer, Abwischen der Haut mit spirituösen, ätherischen oder anderen fettlösenden Flüssigkeiten, welche auch wirksame Medikamente enthalten können, anraten; bei den Medikamenten selbst wird man überlegen müssen, ob sie neben ihrer guten arzneilichen nicht vielleicht eine das Aussehen der Haut verschlechternde Wirkung haben, man wird sich z. B. hüten, Resorcin längere Zeit hindurch verwenden zu lassen, da es die Haut leicht bräunt. Endlich wird man versuchen, die Haut in einen besseren Ernährungszustand zu bringen, indem man sie, abgesehen von physikalischen Prozeduren (Massage, Lichtbehandlung, wechselwarme Bäder) mit tonisierenden Medikamenten, immer unter steter Rücksichtnahme auf ihr Aussehen behandelt. Schließlich wird für das letztere allein durch Anwendung von fettfreien Cremes, von Toilettewässern und Puder gesorgt werden müssen. Je weniger bedeckt die erkrankte Hautstelle getragen wird, um so schwieriger und komplizierter wird die Aufgabe der kosmetischen Therapie. Das fällt recht auf bei der Seborrhoe der behaarten Kopf- und Gesichtshaut, welche auch bei sonst gleicher Intensität der Erkrankung weit abscheulicher aussieht, als an den unbehaarten Hautpartien. Der Fettglanz kommt dort, weil sich das Fett auch auf die sehr große Oberfläche der Haare ergießt, noch mehr zur Geltung, das Fett läßt sich nicht wie von nackten Hautstellen abwischen, die mit der abgestoßenen Epidermis gemischten Fettschuppen und Krusten verteilen sich auf die Haare, haften daran oder fallen von Teilen auf die Kleider herab. Vom rein dermatologischen Standpunkte gibt es nichts Einfacheres, als die Behandlung einer, wenn auch schweren Seborrhoea furfuracea oder squamosa der Kopfhaut, des Bartes, der Augenbrauen. Das ergossene Fett durch reichliches Aufgießen von Öl lösen, nach 12—24 Stunden energische Seifenwaschung, dann Einreibung mit Schwefelsalbe, abermals Abseifen und also fort höchstens mit kleinen Milderungen des Verfahrens, welche hauptsächlich in längeren Pausen zwischen den einzelnen Phasen bestehen. Die Patienten und namentlich die Frauen

werden sich nur bei den schwersten Formen dieser allerdings höchst unappetitlichen Affektion zu all den nötigen Prozeduren verstehen, sie wollen nicht mit Unrecht von diesem Schönheitsfehler einfacher und schnellstens befreit werden. Kann man sich auf Kürze der Behandlung auch nicht einlassen, so wird der kosmetisch gebildete Therapeut in Hinsicht auf Einfachheit der Behandlung wohl manches leisten können. Er wird sich nach der ersten wohl unerläßlichen Fettapplikation und Waschung auf Entfettung mit anderen lösenden Mitteln mit (schwachen alkalischen Laugen, absolutem Alkohol, Äther, Benzin, Petroläther) beschränken, die Behandlung der Krankheit selbst statt mit Salben mit Streupulvern (Schwefelpuder) oder mit wäßrigen Schüttelmixturen (Schwefelessig) versuchen. Auch bei der Auswahl der Medikamente ist Rücksicht auf die Kosmetik wichtig; wir werden Ichthyol, obgleich es bei Seborrhoe oft ausgezeichnet wirkt, wegen seines Geruches und wegen seiner Farbe nur geben, wenn uns alles andere im Stiche gelassen hat; ähnlich verhält es sich mit dem Teer, wir werden, wenn tunlich, Resorcin und noch mehr Pyrogallol bei blondhaarigen Personen, bei diesen auch überhaupt Fette für den Kopf vermeiden, weil die Haare dadurch dunkler erscheinen, in anderen Fällen bei unangenehmer (etwa fuchsigroter) Haarfarbe gerade solche Mittel wählen. Bei der Behandlung der unter der Seborrhoe oft bestehenden Dermatitis, des Hautkatarrhs, hat die Kosmetik kaum mitzusprechen, wohl aber bei den Fortschritten der Seborrhoe, der Pustel- und Aknebildung, sowie bei den durch Verstopfung der Talgdrüsen entstehenden Komedonen und den sich aus diesen oft bildenden Aknepusteln. Obgleich diese beiden gewöhnlich instrumenteller oder manueller Behandlung bedürfen, wird gleichwohl in vielen Fällen auch eine besonders angepaßte kosmetische Therapie erfolgreich sein, ja ein großer Teil der recht eigentlich in der Kosmetik gebrauchten Mittel werden mit Vorteil hier verwendet. Alkalien, Seifen, Schwefel, Jod und ein mechanisch wirkendes und doch hierher gehöriges Mittel, der Sand, werden für sich allein oder in mannigfachen Kombinationen verordnet. Die nach der Seborrhoe und ihren Folgekrankheiten zurückbleibende, auch gleichzeitig mit ihnen vorhandene Rötung und Schwellung der Haut verlangt ebenfalls, und zwar gerade deshalb, weil sie an Dignität hinter das Hauptsymptom zurücktritt, kosmetische Therapie.

Der Gegenpart der Seborrhoe, der Fettmangel der Haut, der einen argen kosmetischen Fehler darstellt, ist, da eine kausale Therapie unmöglich ist, ausschließlich Gebiet kosmetischer Vorkehrungen, welche den Mangel möglichst unmerklich, was hier besonders schwierig ist, zu decken haben werden.

Auch die anderen Drüsen der Haut, die Schweißdrüsen, haben große kosmetische Wichtigkeit. Trägt doch der aus ihnen ergossene Schweiß zum Glanz, zur Glätte und namentlich zum Turgor der Haut mächtig bei. Die vermehrte Sekretion und die veränderte Qualität (an Geruch und seltener an Farbe) stellen der Kosmetik sehr schwierige Aufgaben, nicht minder ihre allerdings mehr der reinen Dermatologie zufallenden Folgezustände, während ihre Ursachen oft weit entfernt von diesen Disziplinen in das Gebiet der inneren Medizin, in das der Neurologie gehören. Nur die letztgedachten Fälle der Hyperidrose sind einer kausalen Behandlung möglicherweise zugänglich, während man sich bei allen übrigen auf die symptomatische beschränken muß. Nun kann diese nur darin bestehen, den entstehenden Schweiß von der Hautoberfläche durch Trocknung oder rasche Verdunstung fortzubringen, sowie den entweder der ergossenen Flüssigkeit eigentümlichen oder den durch ihr Stagnieren entstandenen üblen Geruch zu zerstören und nur seltener darin, daß die Haut gegerbt wird und durch die Gerbung oder Verhornung der sezernierenden Drüsenoberflächen die Sekretion für mehr oder weniger lange Zeit überhaupt zu verhindern, sowie die allenfalls doch entstandene geringe Schweiß-

menge sogleich zu desodorisieren und zum raschesten Verdunsten zu bringen. Für die Gerbung oder Verhornung der Haut sind mehrere fast gleichwertige Mittel im Gebrauch, deren Wahl eben der kosmetischen Therapie zukommt; man kann die Fußsohlen mit Chromsäure bepinseln, was man bei den Handtellern unterlassen wird — nicht minder obliegt der Kosmetik die Bestimmung der Konzentration der anzuwendenden Mittel, man wird bei Fußschweißen recht konzentrierte, bei schwitzenden Händen weit schwächere und bei Achselhöhlenschweiß der Frauen besonders schwache Formalinlösungen geben. Ebenso wichtig ist hier die Wahl des Excipiens: wäßrige Lösungen passen für die Füße und die Hände, für die Achselhöhlen wird man vielleicht Fetten oder Salben, für die Kopfhaut alkoholischen Lösungen den Vorzug geben; auch die Art der Anwendung, Bad, Waschung, Abwischen, Einpinseln, in Rücksicht auf ihren Ort zu bestimmen ist Sache der Kosmetik. Man möchte kaum glauben, wie sehr der Erfolg einer solchen Behandlung von den Modifikationen der Zeit, der Art und der Abwechslung derselben abhängt. Ähnlich verhält es sich mit der Verdunstung des Schweißes und der Abtrocknung der Haut. Hier kommen namentlich die Puder für sich oder in Mischung mit angeblich spezifisch wirkenden Mitteln (Weinsäure) in Betracht und gerade hier zeigt sich die Wichtigkeit der kosmetischen Therapie für die Dermatologie. Diese hatte den Puder aus dem Armamentarium der weiblichen Kosmetik anfangs nur als Glätt- und Deckmittel übernommen und es hatte sich zunächst immer um die Wahl sehr feinen und sehr weißen Pulvers gehandelt. Als solches war Amylum, und zwar besonders das des Reises geschätzt und gewählt worden. Später erkannte man erst, daß von der großen Oberfläche aufgestreuten Puders die Verdunstung der auf der Haut befindlichen Flüssigkeit in erheblichem Maße gesteigert werde. Bei der reichlichen Anwendung des Puders pflanzlicher Herkunft, Stärkemehl aller Art, Pflanzenpulver (Iriswurzel) ergab sich aber, daß durch deren Mischung mit wäßrigen Flüssigkeiten Teige entstehen, welche aufquellen, sich zersetzen, dadurch die Haut chemisch und mechanisch verletzen und zudem häßlich aussehen. Man ersetzt deshalb das früher so beliebte Reismehl durch Talkpulver, welches zur Erhöhung seiner Deckkraft mit anderen weißen (Kreide, Magnesia, Zinkoxyd) und zur Anänelung an die Hautfarbe mit farbigen mineralischen Pulvern (Bulus, Umbra, Ocker) und mit Karmin gemischt wird. An der Einführung dieses sowohl in therapeutischer, als in kosmetischer Hinsicht trefflichen Ersatzes glaube ich wesentlich mitgewirkt zu haben. Tatsächlich ist heute der mineralische Puder der Puder der Wahl oder sollte es sein, und irgendein Amylum wird nur gelegentlich als Zusatz verwendet werden. Die Färbung der Puder und weiterhin auch von Salben, um eine auch aus rein therapeutischen Rücksichten vorgenommene Medikation möglichst unkenntlich und unsichtbar zu machen, ist gefolgt und offenbar nur aus kosmetischer Erfahrung entstanden.

Eine eigentümliche Anomalie der Schweißsekretion, bei welcher der Schweiß nicht auf die Oberfläche ergossen wird, sondern an Ort und Stelle oder auch etwas entfernt von der Drüsenmündung die Epidermis zu kleineren oder größeren Bläschen emporhebt, welche dann eintrocknen und wobei dann die Epidermis in Form kleiner kreisförmiger Schüppchen oder größerer gyrierter Blättchen abgehoben und abgestoßen wird, ist die Dysidrosis. Auf diese nur kosmetische Erkrankung, deren Beschreibung in der dermatologischen Literatur fehlt, habe ich vor einiger Zeit aufmerksam gemacht. Sie betrifft nur Hände und Füße, fast nur deren Innenfläche und ist, wenn die Epidermisfetzen nicht abgerissen werden, und dadurch Hautschrunden entstehen, ganz bedeutungslos. Selbstverständlich muß sich der Dermatologe damit befassen und sie besonders mit Rücksicht auf die Kosmetik behandeln.

Das teilweise oder völlige Fehlen der Schweißabsonderung, welches fast immer von Allgemein- oder Systemerkrankungen abhängt, macht die Haut spröde, rauh, schuppig und schülfrig. Selbst bei der Behandlung der allfälligen Grundkrankheit müssen die Erscheinungen der kosmetischen Therapie, Einreibung mit Cremes, Pomaden, Waschen mit Fettemulsionen (Milch), in ähnlicher Weise unterzogen werden wie die des Fettmangels, denen sie auch sehr ähnlich sind. Durch das Fehlen der Sekrete verliert die Haut Glanz und Glätte. Weit mehr geschieht dies durch abnorme Verhornung der oberen Epidermisschichten. Sowohl bei der Ichthyosis als auch bei der auf Handteller und Fußsohlen beschränkten Hyperkeratosis, welche beide gewaltige kosmetische Fehler darstellen, fehlt uns die Kenntnis über die Ursache und somit auch die Möglichkeit einer eigentlichen Therapie der Krankheit. Obgleich diese also nur eine Milderung der lästigen Symptome bewirken kann, darf sie doch in Hinsicht auf den kosmetischen Effekt nicht lässig sein; man wird bei Ichthyosis die ganze Reihe von erweichenden und zugleich aromatischen Bädern, verschiedene Fettemulsionen (Lait) und feine Salben (Creme und Pomade) geben, bei Hyperkeratose sich nicht mit der Erweichung der verhornten Oberfläche durch Pflaster begnügen, sondern nachher durch Salben („halb-fette“ Creme) die Haut geschmeidig und durch methodische Abwechslung von Bad, Umschlag, Pflaster, Salbe möglichst normal aussehen zu machen trachten.

Als eine recht wichtige und widrige Anomalie der Haut ist wohl ihre in irgendeiner Hinsicht über die Norm hinausgehende Behaarung (Hypertrichose) zu bezeichnen. Sie ist ausschließlich Gebiet der kosmetischen Therapie, welche seit Jahrtausenden bemüht ist, ein Mittel zur radikalen Beseitigung dieser unerwünschten animalen Reminiszenz zu finden und, abgesehen von der physikalischen Methode der Elektrolyse, welche etwas länger als ein Menschenalter bekannt ist, noch nichts wesentlich Neues, nichts dauernd Heilendes gefunden hat. Obgleich wie gesagt hier nur Kosmetik in Frage kommt, hat die Dermatologie doch allen Grund, sich um diese zu kümmern, vor allem schon deshalb, weil die angewendeten Mittel, obgleich alle auf der gleichen chemischen Wirkung beruhend, doch höchst ungleiche, manchmal recht unangenehme Nebenwirkungen auf die Haut ausüben.

Bei den die Kopf- und Gesichtshaare betreffenden Anomalien sind die Beziehungen zwischen Dermatologie und Kosmetik einfach und klar. Auf die letztere, auf ihre therapeutischen und nicht minder auf ihre täuschenden Hilfsmittel bleibt die Dermatologie unter allen Umständen angewiesen, mag es sich dabei nun um eine von fern her (Nerven, Stoffwechsel) verursachte Erkrankung der Kopf- und Gesichtshaut um eine vererbte Eigenschaft oder um eine in ihren Ursachen kaum bekannte Veränderung des Haares selbst handeln. Akut auftretende Verluste des Kopfhaares, wie sie sich diffus bei manchen akuten fieberhaften Krankheiten, häufig im Puerperium, umschrieben bei mykotischen Erkrankungen der behaarten Haut (Herpes tonsurans, Trichophytie), einstellen, sind oft und leicht heilbar. Bei den erstgenannten hilft eine rationelle Pflege der Kopfhaut und der Haare über den ersten Schrecken hinweg und wirkt weiterhin tatsächlich heilend, bei den letzteren hat die Dermatologie die Vorhand und wird nur hier und da die Kosmetik zur Deckung verhäßlicher Therapie zu Hilfe rufen müssen.

Anders und weitaus unangenehmer liegen die Dinge, wenn es sich um chronische Haarverluste handelt. Bei der Seborrhoe der behaarten Kopf-, weniger der der behaarten Gesichtshaut sind der Haarausfall und die Atrophie der einzelnen Haare fast absolut regelmäßige Folgen. Obgleich wir nun eine Ursache dieser Haarausfälle kennen — es gibt zweifellos viel mehr solcher Ursachen als die ätiologisch eben auch nicht sehr klare Seborrhoe — und diese sowohl symptomatisch als manchmal kausal trefflich zu behandeln imstande sind, so ist doch zuzugeben, daß nur eine sehr

geringe Zahl der Hilfesuchenden wirklich und vollkommen geheilt wird. Bei einer noch geringeren Zahl erweist sich jede Therapie vergeblich und bei der großen Masse erzielt man nur Besserung, welche in Verringerung des Haarausfalles und Hinausschiebung des fatalen Endes besteht. Gerade hier kommt nun die Kosmetik zu Hilfe mit der die Dermatologie kaum interessierenden Haarpflege, mit den zahlreichen Kopfmitteln, welche die Kopfhaut waschen, ohne es zu sagen (alkalische, seifige, alkoholische, ätherische Mittel, Benzin und Petroläther) mit anderen Kopfessenzen, welche als Haarwuchsmittel geradezu angepriesen, wieder nur entfettende Mittel sind, mit mannigfachen Pomaden, welche einerseits dazu dienen, eine unangenehme Begleiterscheinung der Seborrhoe, die Kopfschuppen zu beseitigen (Schuppen-, Schwefelpomaden), andererseits aber tatsächlich dem Haarverlust aufhelfen sollen (Haarwuchspomaden). Wenn diese Kosmetika keine schädlichen Substanzen enthalten und nicht widersinnig zusammengesetzt sind, so erfüllen sie wenigstens teilweise den gewünschten Zweck, indem sie die Kopfhaut reinigen. Daß es keine eigentlichen Haarwuchsmittel gibt, muß nicht erst gesagt werden, aber man kann immerhin zugeben, daß manche Mittel die Kopfhaut zu tonisieren, sie straffer und widerstandsfähiger zu machen und dadurch und in Verbindung mit der bei ihrer Applikation auch unbeabsichtigt vorgenommenen Massage den Haarausfall zu beschränken vermögen. Andererseits täuscht eine sehr leichte Einfettung der Haare eine Vergrößerung ihres Volumens und damit eine Vermehrung vor (Rizinusöl als Haarwuchsmittel). Erkrankungen des Haares an sich (Spaltung, Knötchenkrankheit, Trichorrhexis nodosa) sind nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse weder einer kausalen Therapie noch auch der Kosmetik zugänglich. Anomalien der Form sowie abnormale Ringelung (Kräuselung) sind durch Kosmetika, Fette, zu beseitigen.

Eine der wichtigsten kosmetischen Angelegenheiten, das Haarfärben, hat mit der Dermatologie nur wenig Berührungspunkte. Nur ausnahmsweise kann dem Ratheischenden mit einiger Wahrscheinlichkeit versichert werden, daß die ergrauten, entfärbten, verblaßten oder neu fast farblos gewachsenen Haare wieder ihre frühere Farbe annehmen würden, in den meisten Fällen bleibt dem Arzt nur übrig, vor den Haarfärbemitteln zu warnen. Die wüste, manchmal fast barbarische Technik, welche oft die Abschälung und Verkürzung der Haare verursacht, muß dem Arzte also bekannt sein, wie nicht minder die nicht selten durch ganz harmlose Farben, Henna, eben wegen der Methode der Anwendung und die öfter durch schädliche Färbemittel (Diamine) hervorgerufenen Hautentzündungen (toxische Dermatitis und toxisches Ekzem). Die besonderen Tricks der Haarfärberei, wie Mischung von Farben, Entfärbung und nachherige Färbung haben mit der Dermatologie und mit der Medizin überhaupt nichts zu tun. Gelegentliche Ursache zur Konsultation eines Dermatologen geben Fälle, in denen die Haarfärberei ein unerwünschtes Resultat hervorgebracht hatte und die Farbe wieder entfernt werden soll, ein Verlangen, das allerdings kaum je erfüllt werden kann. Auch die bei ungeschicktem Vorgehen vorkommenden Tinktionen der Haut erfordern das Einverständnis des Dermatologen und des Kosmetikers.

Endlich wären noch die Erkrankungen der Nägel zu erwähnen. Diese sind, soweit sie nicht in das Gebiet der Chirurgie fallen, auch für die Dermatologie nur faßbar, wenn sie die Lokalisation oder die Folge von Hautkrankheiten sind (Ekzem, Psoriasis). Allein, wenn die Symptome in solchen Fällen bei sachgemäßer Behandlung auch schwinden, so ist gerade hier immer besondere Rücksicht auf die Kosmetik, z. B. auf die langdauernde, schwer zu entfernende Färbung der Nägel durch Medikamente (Pyrogallol, Chrysarobin, Silbersalpeter) zu nehmen und auch abgesehen davon, stets für die Glättung, die Färbung und den Schutz des Nagels zu

sorgen. Ähnlich verhält es sich bei im Verlaufe oder infolge innerer Krankheiten (Gicht, Grippe) auftretenden, an die Dermatologie appellierenden Nagelaffektionen und gerade weil hier ebenso wie bei den erstgenannten rein dermatologischen Krankheiten die eigentliche lokale Therapie oft machtlos ist, verbleiben die genannten Schäden der Kosmetik, welche allerdings auch kaum mehr als Deckung, Glättung und Färbung des Organs erreichen kann.

Im vorhergehenden wurden die Erkrankungen und Anomalien der Haut und ihrer Anhänge, welche ein direktes kosmetisches Eingreifen erfordern, dem Zwecke dieses Werkes entsprechend kurzweilig erwähnt; allein auch darüber hinaus gibt es in der Therapie der Zusammenhänge zwischen Dermatologie und Kosmetik genug. Nicht allein, weil wir nur selten eine wirklich die Ursache bekämpfende Therapie einzuleiten in der Lage, sondern weil wir verpflichtet sind, die Behandlung namentlich an den gemeinhin sichtbaren Hautstellen so zu führen, daß das Aussehen der Haut nicht leidet, sich dem normalen tunlichst nähert und allenfalls noch verschönert wird. Wenn wir bei der Behandlung innerer Krankheiten bei der Zusammenstellung eines Rezeptes auf die Behaglichkeit des Kranken durch Wahl eines passenden *Corrigens saporis* und *odoris* zu achten haben, so werden wir in der Dermatologie großes Gewicht auf ein *Corrigens coloris*, auf ein *Ornans*, auf ein *Corr. odoris* legen und in vielen Fällen selbst ein *Corr. virium* wählen müssen, und wenn auch wie bei jeder Therapie die Heilung die Hauptsache ist, so bezieht sich hier das *Primum non nocere* auch auf den, wenn auch geringfügigeren Schaden des Häßlichen.

Kapitel 25.

Schminke und Puder.

Von Dr. Hugo Haerdtl-Wien, Vorstand des analyt. Lab. d. Apothekervereines.

Schminke und Puder nahmen schon bei den Kulturvölkern des Altertums, den Babyloniern und Ägyptern, unter den Toilettmitteln der Damen eine hervorragende Stellung ein. Darüber geben uns zahlreiche Stellen des Papyrus Ebers, Gräberfunde und auch bildliche Darstellungen verlässliche Nachricht.

Die Schminken fanden hauptsächlich in roter, weißer und schwarzer Farbe Verwendung, doch wurden in geringerer Zahl auch braune und grüne gefunden; weiß und rot für die Hautpartieen des Gesichtes, vornehmlich für Wangen, Nase und Lippen, schwarz zur Hebung des Augenausdruckes, indem die Farbe auf die Wimpern, Lider und an den Augenspalten aufgetragen wurde.

Über die Verwendung von Puder als Schweiß aufsaugendes Mittel haben wir aus jener Zeit keine sicheren Nachrichten.

Die verwendeten Materialien sind nach den schriftlichen Aufzeichnungen infolge der unvollkommenen ägyptischen Philologie zum größten Teil nicht eindeutig bestimmbar. Mehl gebrannter Knochen, gemahlener Alabaster, Bleiweiß dürften zu jener Zeit schon angewendet worden sein. Genauere Kenntnisse über Augenschminken verdanken wir einer größeren Anzahl von Analysen, welche mit Material aus Gräberfunden durchgeführt wurden. Das Material derselben war hauptsächlich Bleiglanz, auch Antimonglanz, Braunstein, Kupferoxyd und Eisenoxyduloxyd für Schwarz, eisenhaltige Tone für Braun, künstliche Glasflüsse, natürliche Silikate und basisches Kupferkarbonat für Grün. Die schwarzen enthalten beinahe alle etwas Kohlenstoff, der von der mehr oder weniger mystischen Anfertigung stammen dürfte. Die Pulver wurden mit Pflanzenschleimen zu Salben oder Pasten angerührt und in fingerdicken Halmen gefüllt in den Handel gebracht. Zur Aufbewahrung der Schminken wurden Gefäße aus Ton, Alabaster, Metall und auch sehr wertvollen Materialien wie z. B. Lapislazuli verwendet.

Von Ägypten haben die Juden die Kunst des Schminkens in ihre neue Heimat verpflanzt, wo sie dieselbe gemäß zahlreicher Bibel- und Talmudstellen zu hoher Blüte entwickelten. Ganz besondere Bedeutung scheint die Augenschminke „Mestem“ gehabt zu haben. Sie wird aus Bleiglanzerz hergestellt beschrieben, doch dürften bei ihnen ebenfalls die oben angeführten Materialien Verwendung gefunden haben. Auch aus dieser Zeit haben wir keine sicheren Nachrichten über den Gebrauch von Puder.

Etwas später entfalteten sich auch bei den Griechen die kosmetischen Künste immer mehr und mehr. Verschiedene Aufzeichnungen aus jener Zeit geben uns Anhaltspunkte über die zur Herstellung von Schminke und Puder verwendeten

Materialien. So wurde Bleiweiß für weiße, Zinnober für rote und schwarzes Antimon-sulfid und Ruß für schwarze Schminke verwendet. Nach einem Gräberfund zu schließen, wäre damals die Tablettenform für rote und weiße Schminken üblich gewesen und dürrten sie wahrscheinlich mit den Fingerspitzen, einem Leinen- oder Lederleckchen aufgetragen worden sein.

Aus dieser Zeit erhalten wir auch über die Zusammensetzung des Puders, der schon als Schweiß aufsaugendes Mittel diente, ziemlich sichere Nachricht. Er bestand aus Pflanzenpulvern, wahrscheinlich feingepulverte stärkereiche Knollen und Wurzel oder Mehl und Blumenpulver, welches der duftspendende Teil der Puder gewesen sein dürfte.

Von Griechenland verbreiteten sich die Schönheitskünste auch nach dem römischen Reich, wo sie in Rom zur Kaiserzeit zu großer Vollendung gelangten.

Über diese Epoche besitzen wir ausführliche Berichte der Geschichtsschreiber wie Plinius. Ferner beschäftigten sich die Dichter jener Zeit wie Ovid, Catull, Martial, Pretonius, Lucian, Tibull und Juvenal mit dieser Materie und wir verdanken diesen manche ausführliche Vorschrift.

Für weiße Schminken finden wir neben Bleiweiß, wofür verschiedene Herstellungsmethoden angegeben werden, auch Kreide und Kalziumkarbonat; für rote wurden Minium, Karmin und Orseille, für schwarze Ruß verwendet. Sie wurden entweder als Pulver oder als Pasten beschrieben.

Puder wurden sicher und ziemlich häufig wie bei den Griechen verwendet. Die Angaben über ihre Zusammensetzung sind nicht sehr reichlich, doch dürften sie mit den griechischen Präparaten große Ähnlichkeit besessen haben, also aus Blumenpulver, Pflanzenpulver, Mehl und Stärke, wobei Bohnenmehl speziell erwähnt wird, bestanden haben. Kreide wurde sowohl für Schminke als auch für Puder verwendet.

Über die nun folgende Periode, welche eine große Zeitspanne bis zur Neuzeit umfaßt, stehen uns verhältnismäßig wenig Quellen zur Verfügung. Hauptsächlich sind es Schriften medizinischen Inhaltes, wie die der Ärzte Crito und Galen, des Byzantiners Paulus Aegina, der Araber Razes und Avicenna und in Frankreich Henri de Mondeville und Guy de Chauliac. Einiges verdanken wir auch den Troubadours und den Minnesängern.

Während dieser langen Periode gelangte die Kosmetik aus Italien und Byzanz nach Frankreich und verbreitete sich von dort allmählich auch nach Deutschland.

Bezüglich der verwendeten Materialien wäre ein neuer roter Farbstoff aus Rotholz für Schminken, und Zyklopenwurzel für weiße Schminken und Puder zu erwähnen. Besonders zu bemerken wäre, daß in dieser Periode zum ersten Male mit Sicherheit von mit Fett zu Schmierem angeriebenen Pulvern berichtet wird. Diese wären also die Vorläufer der modernen Fettschminken, aus welchen sie sich im Laufe der Zeit zu der gegenwärtigen Vollendung entwickelt haben.

Zu Beginn der Neuzeit gelangte durch Margarete v. Valois die Schminke in Frankreich zur Einführung und gewann im Laufe der Jahre immer mehr an Boden und erreichte in der Mitte des 18. Jahrhunderts seinen Höhepunkt.

Von den bereits bekannten Materialien blieben alle in Verwendung, dazu kommen noch andere rote Nuancen wie Scharlach und verschiedene Mischungen der roten Farben. Auch blaue und violette Schminken werden erwähnt, doch haben diese nicht die Bedeutung wie rote, wovon jeder Stand seine spezielle Nuance verlangte. Sie gelangten als Puder, Pasten und Fettstifte zur Verwendung.

Wie die Schminken waren auch die Puder immer mehr und mehr in Schwung gekommen und man verwendete sie nicht nur im Gesicht, sondern auch auf den übrigen bloßen Körperteilen wie Busen, Schultern und Arme. Ferner trug man sie

reichlich auf die eigenen und fremden Haare auf, wobei man den Zweck des Trocknens nach dem Frisieren, oder nur den der Dekoration verfolgte. Die Puder gelangten für diesen Zweck in den verschiedensten Farben, weiß, grau, rot, wie es gerade die Mode erforderte, zur Anwendung.

Nach diesen unnatürlichen Ausschweifungen der Kosmetik zeigte sich auch auf diesem Gebiet gegen Ende des 18. Jahrhunderts ein Zug zur Rückkehr zur Natur. Die gepuderten Perücken verschwanden, aber der Schminken konnte man nicht so schnell entbehren, da der Teint durch den übermäßigen Gebrauch derselben stark gelitten hatte und man noch immer gezwungen war, die angerichteten Schäden durch maßvollen Gebrauch der Schminke zu verbergen.

Die Schminke verschwand im Laufe der Zeit zwar nicht vollständig vom Toilettetisch der Damen, doch wird sie gegenwärtig im Privatleben verhältnismäßig sehr wenig gebraucht. An ihre Stelle traten die nuancierten Puder, welche den derzeitigen Ansprüchen voll zu entsprechen scheinen.

Ein ganz besonderes Kapitel sind die Theaterschminken, die sich ebenfalls im Laufe der Zeit immer weiter entwickelten und sich von den gewöhnlichen nur dadurch unterscheiden, daß sie vornehmlich Fettschminken sind und über einen bedeutend größeren Farbenreichtum verfügen.

Die Schminke dient in erster Linie bei ihrer gegenwärtigen Verwendung dazu, größere oder kleinere Fehler der Haut zu korrigieren, dem Teint frisches und gesundes Aussehen zu geben und in speziellen Fällen wie z. B. beim Schauspieler, dem Antlitz einen ganz bestimmten Ausdruck zu verleihen. In zweiter Linie aber wird sie auch wie der Puder als Schweiß aufsaugendes Mittel verwendet. Da sie hauptsächlich auf die empfindlichsten Hautpartien, dem Gesichte, aufgetragen werden, so muß ihre Zusammensetzung so gewählt werden, daß die Haut einen möglichst geringen Schaden durch sie erleidet, denn Schminken, die auch bei länger andauerndem Gebrauch absolut unschädlich sind, dürften sich überhaupt nicht erzeugen lassen.

Welche Schädigungen der Haut können die Schminken, wenn sie in Pulverform, in Schleimpasten, in Fettpasten oder als Aufschwemmungen von Pulvern in Flüssigkeiten vorliegen, verursachen?

Liegen sie als Pulver vor, so wirken sie absorbierend und entziehen der Haut Feuchtigkeit und Fett. Dieselbe erscheint sodann trocken, verliert den Glanz und vorzeitig die jugendliche Frische. Die Talgdrüsenöffnungen werden durch das feine Pulver verlegt und ist somit der Grund zu übermäßiger Komedonenbildung gelegt, worauf sich dann häufig reichlich Pusteln entwickeln, Übel, die in den meisten Fällen durch stärkeres Auftragen von Schminke wieder bekämpft werden. Die angeführten Schäden beziehen sich auf Pulver, die in den Hautsekreten unlöslich sind, und ihre Wirkung wäre als rein physikalische aufzufassen. Enthalten sie aber auch in den Sekreten lösliche Anteile, wie Metallsalze, so werden diese adstringierend oder austrocknend wirken. Die Haut wird rissig, bedeutend empfindlicher gegen Atmosphärien, bekommt ein starres Aussehen und verliert immer mehr und mehr an Elastizität. Es treten zunächst nur feine Runzeln auf, die man durch intensiveren Gebrauch von Schminke zu beseitigen trachtet, bei längerem Gebrauch vertiefen sie sich und lassen sich schließlich durch kein Mittel mehr entfernen. Das Antlitz erhält dadurch ein bedeutend älteres Aussehen als es dem tatsächlichen Alter entspricht.

Die übrigen Schminkenarten zeigen die bei den pulverförmigen angeführten Fehler im großen und ganzen im gleichen Umfang, und sie verdienen daher keinen Vorzug vor ersteren.

Aus dem Angeführten ersieht man, daß sich bei längerem Gebrauch von Schminken eine Schädigung der Haut nicht vermeiden läßt, doch ist es bei sorgfältiger Auswahl der Materialien zur Herstellung von Puder und Schminken möglich, die Schädigungen auf ein Minimum zu verringern.

Wie schon eingangs erwähnt, besteht zwischen Puder und Pulverschminke heute kein rechter Unterschied mehr, da die Puder ebenso wie die Schminken in den verschiedensten Farbentönungen im Handel erscheinen. Wir wollen daher beide unter einem behandeln.

Die zur Herstellung verwendeten Materialien dieser Präparate sollen zunächst besonders widerstandsfähig gegen die chemischen Einwirkungen der Hautsekretion sein. Es werden daher die darin unlöslichen den Vorzug verdienen. Sollen die Pulver hauptsächlich absorbierend wirken, so müssen sie, da die Absorptionsfähigkeit als eine Funktion der Oberfläche aufzufassen ist, von möglichst feinem Korn sein, wobei einem kleinen Volumen eine verhältnismäßig große Oberfläche zur Verfügung steht.

Ferner sollen sie auf der Haut einerseits gut haften, was zur Voraussetzung hat, daß die einzelnen Teilchen nicht allzu glatt sind, andererseits sollen sie sich in einfacher Weise leicht wieder entfernen lassen. Sie müssen auch auf die spezifische Beschaffenheit des Individuums Rücksicht nehmen. Bei fettarmer Haut dürften sie gegenüber Fett keine allzu große Absorptionskraft besitzen, was durch Inkorporieren eines unschädlichen Fettes wie Lanolin in einigen Prozents erreicht werden kann. Bei fettreicher Haut hingegen wäre es wieder ein Fehler, würde man ein sogenanntes Fettpuder verwenden. In solchen Fällen sind nur normale Puder am Platze.

Puder, welche auch als Schminken Verwendung finden sollen, müssen große Deckkraft besitzen, damit sie schon in dünner Schicht aufgetragen die gewünschte Wirkung erzielen und dabei beinahe unsichtbar sind.

Daß die Präparate keinerlei Bestandteile enthalten dürfen, deren giftige Wirkungen bekannt sind, ist wohl selbstverständlich. Leider müssen wir bei dieser Gelegenheit bemerken, daß auch heute noch solche Produkte vereinzelt im Handel vorkommen, da Kosmetika verhältnismäßig vielfach von Leuten erzeugt und in den Handel gebracht werden, denen es an den allernotwendigsten Kenntnissen und der entsprechenden Ausbildung mangelt.

Wir wollen uns nun der näheren Betrachtung der pulverförmigen Materialien, die in möglichst feinem Korn vorliegen müssen, zuwenden.

Anorganische Materialien:¹⁾

Talk, Magnesiumhydrosilikat, weißes kristallinisches oder amorphes Mineral.

Im Handel figuriert dieses Material unter folgenden Namen: Talkum, Venetianische Kreide, Blanc français, französisches Weiß, Edelweiß, Croie de Briancon, brianconer, spanische Kreide. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen. Es wird fabrikmäßig durch Mahlen, Sieben und Schlemmen hergestellt und kommt im Handel in verschiedenen Feinheitsgraden vor, von denen Edelweiß 7/0, 6/0, 5/0 für Pudererzeugung Verwendung finden können. Es kommen in erster Linie jene Produkte in Betracht, die bei rein weißer Farbe nur ganz matten Glanz haben. Es kommen diese Eigenschaften gewissen Naturprodukten zu, deren Fundstätten leider beschränkt sind. So bestehen solche Fundstätten in Lassing und Mauthern in Steiermark. Mindere Qualitäten sogenannte schuppige Arten haben den Fehler, daß sie beim Reiben einen unangenehmen Glanz annehmen, welcher Fehler durch Zugabe matter Pulver wie Kalzium- und Magnesiumkarbonat zum Teil behoben

¹⁾ Vgl. auch das Kapitel: „Mineralische Drogen“.

werden kann. Die Absorptionskraft ist vollkommen ausreichend und die Deckkraft zufriedenstellend.

Bei diesem Präparat möchten wir auf einen Übelstand aufmerksam machen, daß sie Sporenträger pathogener Bakterien sein können, was z. B. beim Bolus mit Sicherheit für Tetanussporen (Starrkrampf) nachgewiesen ist. Dieser Gefahr kann man durch Ausglühen in Töpfen oder in einer Muffel bei ca. 500° mit Sicherheit begegnen. Die sogenannten sterilen Puder für medizinische Zwecke bei Operationen usw. werden auf diese Art hergestellt.

Speckstein: ein Magnesiumsilikat, ebenfalls ein weißes kristallinisches Mineral, befindet sich im Handel unter der Bezeichnung: gemahlener Taufstein, Federweiß, Lapis baptistae, Federalaun, Alumen plumosum.

In den Eigenschaften und der Verwendung dem vorigen Präparat äußerst ähnlich, steht diess wegen seiner hohen Glanzwirkung dem ersteren beträchtlich nach.

Kreide, kohlensaurer Kalk, auch Schlemmkreide genannt, stellt ein weißes amorphes Pulver vor, löslich in verdünnter Säure, unlöslich in Wasser und Laugen und wird durch feines Mahlen und Schlemmen einer möglichst rein weißen natürlichen Kreide gewonnen. Da die Naturprodukte in den seltensten Fällen die geforderte Weiße besaßen und immer durch gröbere, härtere und scharfkantige Partikelchen verunreinigt sind, finden sie, trotz der entsprechenden Deckkraft, geringe Anwendung und wurden durch das künstlich gefällte Kalziumkarbonat, Calcium carbonicum praecipitatum levissimum verdrängt. Dieses stellt ein feines, mattweißes, kristallinisches Pulver vor, welches löslich ist in verdünnten Säuren, unlöslich aber in Wasser und Alkalien. Die Deck- und Absorptionskraft entspricht den Anforderungen. Diese Verbindung ist in Säuren löslich. Es liefern die meist sauer reagierenden Hautsekretionen unschädliche Reaktionsprodukte von neutraler Reaktion, von welchen die flüssigen von dem in Überschuß vorhandenen Pulver absorbiert werden, die unlöslichen, meist Kalksalze der Fettsäuren, auch nicht schädlicher wirken als die ursprüngliche Substanz.

Kohlensaure Magnesia, auch Magnesia alba genannt ist ein basisches Salz des Magnesiums, ein äußerst leichtes, feines und voluminöses Pulver, löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalien. Die übrigen Eigenschaften decken sich mit denen des Kalziumkarbonates.

Kieselsäure: Ein feines, weißes Pulver, hergestellt durch Füllen einer Wasserglaslösung mit Säure, sorgfältigstem Waschen bis zu neutraler Reaktion, Trocknen und Pulvern. Unlöslich in verdünnten Säuren und Wasser, kaum löslich in verdünnten Alkalien. Infolge ihres chemischen Verhaltens dürfte sie für die in Frage stehenden Zwecke vollkommen geeignet sein und ihre Wirkung auf die Haut dürfte der der unlöslichen Pulver entsprechen. Die Deckkraft entspricht den Anforderungen. Da das Präparat noch nicht allzu lange in Gebrauch ist, mangeln zu einem abschließenden Urteil die Erfahrungen.

Zirkonverbindungen: (Oxyd, Hydroxyd, basisches Sulfat, basisches Karbonat und andere). Die Verbindungen des Zirkons sind ungiftig und die aus den Hautsekretionen entstehenden Verbindungen sollen absolut reizlos sein. Wenn diese Behauptungen der Patentschrift¹⁾ durch klinische Versuche bekräftigt werden, dann würden diese Materialien eine äußerst wertvolle Bereicherung der Pudermaterialien bedeuten.

Bolus alba; Ton, Kaolin, Pfeifenton ist ein natürliches Aluminiumsilikat, welches durch Mahlen und sorgfältiges Schlemmen in der gewünschten Feinheit

¹⁾ D. R.-P. Nr. 237, 624 ex 1910.

erhalten wird. Besonders feines Korn wird durch Elektrodialyse erzielt. Die feinsten Marken besitzen rein weiße Farbe, etwas fettigen Griff und haben vollkommen entsprechende Deckkraft. Bolus ist in verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien unlöslich. Obwohl bezüglich seiner chemischen Widerstandskraft und seiner großen Absorptionskraft im sterilen Zustande nichts einzuwenden wäre, so macht ihn seine Fähigkeit, mit Wasser eine knetbare Masse zu bilden, für die Puderfabrikation nicht sonderlich geeignet und soll er nicht in zu großen Mengen verwendet werden.

Terra Silicea, Kieselgur, Infusorienerde, besteht aus den Kieselpanzern abgestorbener Diatomeen. Im ausgeglühten Zustande enthält sie beinahe ausschließlich Kieselsäureanhydrid. Unlöslich in Säuren, Wasser und Alkalien. Wegen ihres Griffes und der nicht immer ganz rein weißen Farbe ist sie nicht allzu stark im Gebrauch. Vielleicht auch weil diese Panzer infolge ihrer Form, trotz ihrer mikroskopischen Kleinheit, doch verhältnismäßig stark scheuernd wirken, und beim Auftragen ein Jucken auf der Haut hervorrufen können.

Organische Materialien:

Die verschiedenen Stärkesorten wie Reis-, Kartoffel-, Mais- und Weizenstärke sind im allgemeinen Teil unter Drogen behandelt und es wären an dieser Stelle nur jene Eigenschaften zu erwähnen, welche für diesen speziellen Zweck in Frage kämen.

Sie besitzen großes Absorptionsvermögen, besonders gegenüber den wässrigen Sekreten und wirken kühlend, welchen Eigenschaften sie ihre große Beliebtheit verdanken. Diesen Vorteilen steht ihre geringe chemische Widerstandskraft gegenüber. Sie verkleistern leicht unter dem Einfluß der sauren Hautsekrete und gehen in eine saure Gärung über, wobei die Haut durch die entstandene Milchsäure geschädigt wird.

Die einzelnen Sorten besitzen verschiedene Farbe und Korngröße, so ist Reisstärke rein weiß und vom feinsten Korn, Weizenstärke besitzt einen schwach bläulichen Stich, der allerdings im Notfalle durch Zugabe von etwas Gelb ausgeglichen werden kann, und steht in der Feinheit der Reisstärke nach. An Stelle der Weizenstärke wird auch häufig, wahrscheinlich wegen der größeren Billigkeit, Weizenmehl verwendet. Dieses muß aber von weißer Farbe und feinem Korn — also kein griffiges — sein. Auf keinen Fall besitzt es irgendwelche Vorzüge vor reiner Stärke. Der Vollständigkeit halber soll auch das Bohnenmehl angeführt werden, welches vereinzelt angetroffen wird und keinerlei Vorteile vor den übrigen Sorten besitzt. Kartoffelmehl ist sch önweiß, hat aber bedeutend größeres Korn als Reißstärke, besitzt daher eine etwas geringere Absorptionskraft wie diese.

Veilchen- oder Iriswurzelpulver wird im unextrahierten Zustand als geruchgebender Zusatz verwendet. Das extrahierte Material, welchem durch Alkohol die Geruchstoffe entzogen sind, wird gebraucht wie die übrigen Stärken.

Lycopodium, Bärlappsamen, ein sehr feines gelbliches Pulver, wird in letzter Zeit häufig empfohlen. Es haftet ganz gut auf der Haut und ist bei guter Färbung nur als Hauch auf der Haut sichtbar. Da das Korn größer, von gelblicher Farbe und auch glatter ist als das der Reisstärke, so kann es nur für intensiver gefärbte Pulver Verwendung finden. Auch steht es in seiner absorbierenden Kraft für Flüssigkeiten infolge des größeren und glatteren Kornes den Stärkesorten nach.

Da die angeführten Materialien nicht immer die geforderte Deckkraft besitzen, so wird dieselbe durch Zugabe von Materialien von ganz besonders hoher Deckkraft¹⁾ auf die gewünschte Höhe gebracht.

¹⁾ Siehe Kapitel „Farbstoffe“.

Zu diesem Zwecke finden Verwendung: Zinkoxyd, Zincum oxydatum. Es darf nur in vorzüglicher, bleifreier Qualität verarbeitet werden. Da es in den Sekreten nicht ganz unlöslich ist und auch stark austrocknend wirkt, sollen nicht allzu große Zusätze angewendet werden.

Bariumsulfat ist ein feines, rein weißes, kristallinisches Pulver, welches vollständig unlöslich ist und eine ziemlich hohe Deckkraft besitzt. Wegen seines hohen spezifischen Gewichtes findet es wenig Anwendung.

Lythopone, ein Gemenge von Bariumsulfat und Zinksulfid, wurden in letzter Zeit in einzelnen Proben angetroffen. Wir glauben, daß gegen die Verwendung nichts einzuwenden wäre, da das Zinksulfid in den sauren Sekreten kaum löslich ist.

Wismutverbindungen, Wismutsubnitrat oder Bismuthum subnitricum und Wismutoxychlorid. Beide Präparate besitzen zwar sehr hohe Deckkraft und rein weiße Farbe, doch sind sie nicht ganz ohne Wirkung auf die Haut und sollen besser für Puder und Schminken nicht Verwendung finden, da ja andere Materialien in genügender Menge und Güte zur Verfügung stehen. Gegen ihre Verwendung spricht auch die Eigenschaft, mit Schwefelwasserstoff eine dunkle Verbindung, das Wismutsulfid zu bilden, wodurch solche Puder, z. B. in Schwefelbädern wie Baden, ganz braun werden und unbrauchbar sind.

Nicht unerwähnt soll das Bleiweiß bleiben. Es ist jene weiße Farbe, welche von allen die größte Deckkraft besitzt, darf aber wegen der großen Giftigkeit aller Bleiverbindungen für vorliegende Präparate absolut keine Verwendung finden.

Aus den bisher angeführten Materialien werden Mischungen nach den verschiedensten Mengenverhältnissen hergestellt, welche die sogenannten Grundmassen für Puder als auch für Schminken liefern. Diese Grundmassen werden dann durch entsprechende Farben, Bindemittel und Fett zu getonten Pudern, Schminken, Pasten und Fettschminken weiterverarbeitet.

Als Farben kommen in Betracht:

Roter Bolus, ein durch Eisenoxyde gefärbter Ton

Umbra, ein Naturprodukt, dessen Farbenton und Zusammensetzung nach dem Fundort variiert, doch sind Manganverbindungen immer der färbende Bestandteil.

Terra di Siena, ein tonhaltiges Naturprodukt.

Ocker und Goldocker, ebenfalls durch Eisenoxyde gefärbte Tone.

Zinnober, Quecksilbersulfid.

Von den organischen Farbstoffen wären speziell zu erwähnen:

Karmin, Safflor, Cochenille, Eosine, Rhodamine.

Karmin ist in Wasser unlöslich und muß durch Ammoniak in Lösung gebracht werden, wobei mit besonderer Vorsicht vorgegangen werden muß, da bei einem Überschuß an Ammoniak leicht der Farbenton bläulich wird, wodurch die Farbe für die in Frage stehenden Zwecke unbrauchbar würde.

Eine organische Verbindung, das Alloxan, Mesoxylharnstoff, soll auch angeführt werden. Die Verbindung auf die Haut gebracht, verleiht dieser nach kurzer Zeit eine rote Färbung. Doch wurde von diesem Präparat nur in vereinzelt Fällen Anwendung gemacht.

Für Gelb finden häufig sehr verdünnte alkoholische oder ätherische Lösungen von Ichthyol Verwendung.

Für Schminken, speziell Theaterschminken, kommen außer den angeführten noch die verschiedensten Anilinfarben in Betracht, außerdem für Schwarz Ruß und Beinschwarz, verkohlte Knochen, für Blau Indigo, Berliner- und Ultramarinblau, für Gelb Chromgelb, für Grün Ultramarin grün.

Die Fette, welche zur Erzeugung von Fettpuder und Fettschminken Verwendung finden, sollen möglichst neutral reagieren, also nicht ranzig sein, und auch nicht zum Ranzigwerden neigen.

Diesen Anforderungen entspricht in erster Linie das Lanolin, sorgfältig gereinigtes und entsäuertes Wollfett, dann die entsprechend raffinierten Mineralfette, wie Vaseline, Paraffin, Ceresin, Vaselineöl, in geringerem Maße Bienenwachs und Carnaubawachs, Kokosfett, Kakaobutter, Schmalz und Öle.

Außer den Fetten werden auch Pflanzenschleime, wie Tragant, als Bindemittel, speziell bei Herstellung von Schminktabletten und Pasten verwendet.

Nachdem nun die Eigenschaften der wichtigsten Materialien und die notwendigen Eigenschaften des herzustellenden Präparates bekannt sind, kann an die Aufstellung von Richtlinien geschritten werden.

Für weiße Puder oder Pulverschminken kommen folgende Materialien oder Mischungen derselben in den verschiedensten Verhältnissen in Betracht:

Feines mattweises Talkum Marke „Edelweiß“ 7/0, 6/0, 5/0, Reisstärke, Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat, deren Deckkraft durch Zugabe von Zinkoxyd erhöht wird.

Handelt es sich um Puder, welche vorwiegend schweißaufsaugend wirken sollen, dann empfiehlt es sich, den Gehalt an vegetabilischen Bestandteilen, an Stärke, zu erhöhen, da letztere eben eine größere Aufnahmefähigkeit für Feuchtigkeit besitzen. Soll in erster Linie mehr das Fett entfernt werden, müssen die anorganischen Bestandteile, welche eine größere Aufnahmefähigkeit für Fett besitzen, vornehmlich Talkum, erhöht werden. Soll hinwiederum der Puder für einen fettarmen Teint Verwendung finden, müssen die fettaufsaugenden Eigenschaften der anorganischen Bestandteile geschwächt werden, in dem man mit geringen Mengen 1—2% Fett, am besten mit Lanolin oder Paraffinöl imprägniert. Es sind dies die sogenannten Fettpuder.

Es muß bei der Erzeugung sowohl auf den Verwendungszweck als auch auf die individuelle Veranlagung der Verbraucherinnen Rücksicht genommen werden, und wir halten daher einen Universalpuder so ziemlich für ausgeschlossen.

So empfehlen sich für Puder, welche nur zum Aufsaugen von Feuchtigkeit gebraucht werden, z. B. Rasierpuder, reine Stärkepuder. Für eine Haut mit normaler Tätigkeit die aus Stärke und mineralischen Materialien bestehenden, wobei die mineralischen Bestandteile nicht allzusehr überwiegen dürfen. Für fettreichen Teint solche, wo die mineralischen Bestandteile stark überwiegen und für fettarmen Teint werden sich die sogenannten Fettpuder am besten empfehlen, bei welchen der vegetabile Teil der größere wäre.

Sollten diese Puder in verschiedenen Nuancen wie gelblich, rosa, fleischfarben, rot, braun gewünscht werden, so werden die Grundmassen nach Bedarf gefärbt. Für Gelb empfiehlt sich lichter Ocker, Ichthyollösung oder eine unschädliche Anilinfarbe; für Rot, Eosine, Karmin, Zinnober auch roter Bolus; für Fleischfarbe Ichthyol und Eosin oder roter Bolus und Ocker; für Braun Umbra oder Sienna.

Besondere Sorgfalt ist dem Zumischen der Farbpulver zuzuwenden, da sich dieselben bei ihrer geringen Menge nur sehr langsam gleichmäßig verteilen.

An dieser Stelle wären noch einige spezielle Mischungen zu erwähnen, so die Gletscher- und Sonnenpuder. Die eine Art derselben wirkt durch die dunkle Farbe absorbierend auf die Sonnenstrahlen und schützt so die darunterliegende Haut, muß daher in ziemlich dicker Schicht aufgetragen werden. Es werden daher obige Mischungen stark mit Umbra oder dunklem Ocker gefärbt. Die andere Art macht sich die Eigenschaften der Chininsalze, aus dem Sonnenlicht die chemisch

wirksamsten, die ultravioletten, Strahlen zu absorbieren, zu eigen, wodurch das durchgehende Licht sozusagen unschädlich für die Haut wird. Leider läßt sich dieses Präparat in Pulverform nicht gut anwenden, und empfiehlt es sich, zu einer der Grundmassen (vielleicht einer stärkefreien) eine Lösung von salzsaurem Chinin in wäßrigem Glyzerin ca. 4—5% Chininsalz der gesamten Mischung zuzusetzen, bis das Ganze eine streichfähige Paste bildet.

Zur Verhütung und Entfernung von Sommersprossen sollen sich sogenannte bleichende Puder bewährt haben, Mischungen von Talkum mit ca. 30% Natriumperborat, doch glauben wir, daß die oxydierend-bleichende Wirkung des Perborates nur sehr mangelhaft zur Geltung kommt und wir in diesem Falle Perborat und Perhydrolcremes für mehr am Platze halten.

Die Schminken in Tabletten und Pastenform sind aus oben beschriebenen Pulvern unter Zugabe eines Bindemittels, am besten empfiehlt sich Tragantschleim, hergestellt und werden sodann mit den Fingern oder einem Fleckchen aufgetragen und verrieben.

Die Fettschminken sind Verreibungen der Fettgrundmasse mit der Farbmasse. Zur Herstellung der Fettgrundmasse empfiehlt sich ein Gemenge von Lanolin, Vaseline, Ceresin, Wachs und Olivenöl. Die Farbmasse besteht meist aus Talkum und dem Farbstoff. Ist derselbe ein organischer, dann ist den sogenannten fettlöslichen der Vorzug zu geben. Das Gemenge muß so beschaffen sein, daß auch der leiseste Strich gut deckt und auf der Haut haftet. Sie gelangen in Stangenform oder in Tiegeln in den Handel.

Den schwarzen und braunen Schminken gibt man durch einen etwas größeren Zusatz von Wachs oder Ceresin festere Konsistenz, damit die Stifte widerstandsfähiger werden und beim Zeichnen nicht brechen. Sie dienen zum Nachzeichnen der Augenbrauen, der Wimpern und Betonung der Augenwinkel.

Von den Fettschminken wäre vielleicht speziell zu erwähnen die Lippen- schminke, meist mit Alkanin intensiv rot gefärbte Vaseline-Paraffinmischungen, welche neben der Färbung auch den Zweck verfolgen, die Haut weich und geschmeidig zu machen.

Sind größere Hautpartien mit Schminke zu behandeln, z. B. die Arme, so haben sich die flüssigen Schminken gut eingeführt. Sie werden hergestellt durch Aufschlemmen von anorganischem Pulver, hauptsächlich Talkum und Zinkoxyd in Rosenwasser, für weiße Schminken. Diese Präparate müssen vor Gebrauch kräftig geschüttelt werden.

Für Rot gelangen verdünnte Farbstofflösungen zur Verwendung. So eine ca. 1%ige Karminlösung (in Ammoniak) oder eine Lösung von 0,2—0,25% Rhodamin und 0,4—0,5% Eosin in Rosenwasser.

Die Einfachheit der Anwendung und ihre Billigkeit verschaffen diesen Präparaten große Verbreitung.

Ein Präparat wäre noch zu erwähnen, welches wegen der großen Bequemlichkeit im Gebrauch sich rasch viele Freunde erworben hat. Es ist dies das Puderpapier. Feines poröses, japanisches Seidenpapier wird einseitig mit den Pulvern, nach den verschiedenen Verfahren, meist maschinell präpariert. Diese Papiere, in deren Erzeugung die Japaner Meister sind, wurden fertig aus Japan in vorzüglicher Qualität bezogen und in Europa dann weiter verarbeitet. Sie sind überaus bequem zu handhaben, und leisten in Fällen stärkerer Transpiration beim einfachen Abreiben in zwei Richtungen vorzügliche Dienste. Erstens nehmen sie infolge ihrer großen Porösität größere Quantitäten Feuchtigkeit auf, entfernen den alten verkleisterten Puder und tragen gleichzeitig eine frische, diskrete Schicht auf. Sie sind

auch viel hygienischer als die Puderquaste, da sie nach Gebrauch einfach weggeworfen werden.

Über das Auftragen der Schminke könnte vieles gesagt werden, jedenfalls gehört viel Geschmack und Fertigkeit dazu, um eine wirklich gute Wirkung zu erzielen.

Nun wäre noch einiges über die Parfümierung der Puder und Schminken zu sagen.

Für die Notwendigkeit der Parfümierung von Puder und Schminken gibt es keine zwingenden Gründe, doch hat sich eine feine, nicht allzu aufdringliche Parfümierung der Puder eingebürgert und wird von der Damenwelt gefordert. Es können zu diesem Zwecke alle besseren Parfüms Verwendung finden, doch sollten sie entsprechend diskret sein, da sie sonst infolge der Nähe des Geruchsorgans zu stark auf die Nerven wirken und Nervosität erzeugen können.

Vom chemischen und hygienischen Standpunkte aus ist die Beantwortung der Frage „Wie sollen die verschiedenen Präparate nach Gebrauch entfernt werden“, sehr wichtig.

Die Entfernung der pulverförmigen und flüssigen Präparate wird immer durch sorgfältiges Waschen mit guter neutraler Seife und reichlichem Spülen gelingen. Bedeutend mehr Sorgfalt erfordert das sogenannte Abschminken bei Fettschminken und ähnlichen Präparaten. Diese lassen sich durch Seife und Waschen nur in den seltensten Fällen entfernen und müssen vorerst durch Abreiben mit einer Fettkomposition möglichst gründlich entfernt werden, worauf erst eine sorgfältige Reinigung mit Seife erfolgen kann.

Zum Abschminken sind, wie zur Herstellung der Schminken, säurefreie Fette und Öle zu verwenden. Man wird für diesen Zweck den weniger viskosen, leichter schmelzenden Fetten und Ölen den Vorzug geben. Ganz besonders sind dazu geeignet reine, sorgfältig raffinierte Vaseline, Kakaobutter und nichtranzige Öle, nicht geeignet sind Lanolinpräparate weil sie zu viskos sind und kleben. Nachdem die Schminke durch die Abschminke möglichst sorgfältig entfernt ist, kann durch eine Seifenwaschung die Reinigung abgeschlossen werden.

Glycerin als Abschminke wäre nicht empfehlenswert, da dasselbe zu geringe lösende und emulgierende Eigenschaften gegenüber Fetten besitzt und auf die Haut zu stark austrocknend wirkt.

Zum Schlusse sollen noch in aller Kürze die gesetzlichen Bestimmungen Erwähnung finden, welche auf die behandelten Präparate Bezug haben. So z. B. in Deutschland das Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben vom 5. Juli 1887. In demselben werden alle Antimon, Arsen, Barium, Blei, Kadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin und Pikrinsäure enthaltenden Farben verboten.

Eine Ausnahme bilden bei Puder folgende Verbindungen: Bariumsulfat, Zinkoxyd, Zinksulfid, Zinnober, Zinnoxid, Kadmiumsulfid und Chromoxyd. Sind die oben angeführten Körper in Farben nur in so geringer Menge vorhanden, daß sie als technische Verunreinigungen anzusprechen sind, dann können auch diese Farben Verwendung finden.

Das Gesetz verbietet von den Anilinfarben nur Korallin und Pikrinsäure. Es wären demnach alle übrigen Anilinfarbstoffe zulässig. Hier besitzt das Gesetz offenbar eine Lücke, da viele Farbstoffe sicherlich nicht unschädlich sind. In zweifelhaften Fällen wende man sich an die erzeugende Fabrik, die in den meisten Fällen darüber Auskunft erteilen wird.

Die Verordnung betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln vom 22. September

1901 und 22. Juli 1896 dürfte für unseren Abschnitt nicht von Interesse sein und wollen wir es nur bei der Anführung der Gesetze bewenden lassen.

Bedeutend eingehender und umfassender ist die österreichische Verordnung vom 17. Juli 1906, RGBl. 142.

Bezüglich der anorganischen Farbstoffe stimmt sie mit der deutschen überein, führt aber unter den Anilinfarben noch folgende als unzulässig an:

Die Pikrinsäure und alle ihre Verbindungen, die Dinitrokresole und ihre Metallverbindungen (Viktoriagelb, Safransurrogat), das Martiusgelb (Naphthylamingelb, Manchestergelb, die Kalzium- oder Natriumverbindung des Dinitroalphanaphthols) das Aurantia (Kaisergelb, Salze des Hexanitrodiphenylamins), das Orange II (Mandarin G extra, Tropäolin 000 Nr. 2, Natriumsalz des Sulfanilsäureazobetanaphthols), das Aurin, Korallin und das Gummigutti, ferner die oxalsauren Salze an sich unschädlicher Farbbasen.

Über die zulässigen Mengen an verbotenen Metallen, welche noch als technische Verunreinigungen aufzufassen sind, gibt uns § 8 Aufschluß. Die Verunreinigung des Farbstoffes bzw. Färbemittels ist im Sinne der vorstehenden Bestimmungen unzulässig, wenn sie so groß ist:

a) daß 5 g des trockenen Farbstoffes oder bei Farbstoffen in Teigform, bzw. in Lösung, eine Menge, die 5 g Trockensubstanz entspricht, im Marshschen Apparate innerhalb 30 Minuten einen deutlichen Arsenspiegel liefern;

b) daß 5 g des trockenen Farbstoffes, bzw. eine Menge, die 5 g Trockensubstanz entspricht, mehr als 10 mg Blei oder Antimon oder mehr als 2 mg Quecksilber enthalten;

c) daß 5 g des trockenen Farbstoffes, bzw. eine Menge, die 5 g Trockensubstanz entspricht, mehr als 20 mg Baryum, Kadmium, Chrom, Kupfer, Uran, Zinn oder Zink enthalten.

Auch im Codex alimentarius austriacus, Bd. II, Kapitel Kosmetica¹⁾, finden sich wertvolle Angaben über die gestatteten Materialien und die zulässigen Mengen nicht ganz indifferenter Verbindungen.

¹⁾ Verfaßt von Adam.

Kapitel 26.

Depilatoria.

Von Dr. R. Weiß-Wien.

Als chemisch wirkende Haarentfernungsmittel kommen nur solche Verbindungen in Frage, die schon bei gewöhnlicher Temperatur und in kurzer Zeit das Keratin in weniger feste Körper überführen. Als solche Keratolytika sind schon seit langer Zeit die Sulfide des Baryums, Strontiums und Calciums sowie der Alkalien, Kalium und Natrium, und endlich das Arsentrisulfid (Auripigment, Operment) bekannt. Die letzterwähnte Substanz wird stets nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calciumhydroxyd benutzt.

Die mikroskopische Beobachtung zeigt, daß diese Reagentien zuerst eine Verbreiterung des Haares bewirken, dann treten Querrisse und Querfalten auf und, da die Quellung an allen Stellen des Haares nicht gleichmäßig fortschreitet, wird die Kontur unregelmäßig und zeigt Einschnürungen. Die Farbe des Haares verblaßt allmählich und das Mark wird besonders gut sichtbar.

Die oben angeführten Substanzen werden entweder mit indifferenten Stoffen, die bloß als Füllmittel dienen, oder mit Adstringentien gemengt mit Wasser zu Pasten angerieben und dann auf die zu enthaarenden Stellen aufgetragen. Fast immer wird eine Einwirkungsdauer von 10—30 Minuten bei den Präparaten, die Sulfide der Erdalkalien oder Alkalien enthalten, angegeben. Arsenhaltige Mittel dürfen jedoch nur 4—5 Minuten mit der Haut in Berührung bleiben. Paschkis empfiehlt die Belegung dann zu entfernen, wenn das leichte Jucken, das sofort auftritt, in ein stärkeres Brennen übergeht.

Viele Autoren mahnen zur Vorsicht bei Anwendung der nach den üblichen Rezepten hergestellten Mixturen, da auch Schädigungen der Haut auftreten, und die Nachprüfung der meisten Rezepte hat ergeben, daß diese Schädigungen sich immer einstellen. Die Epidermis besteht eben auch aus Keratin und die bisher angewandten Depilatorien greifen Haut und Haar gleichzeitig an. Die Haut wird stellenweise ihrer Epidermis beraubt, sie erscheint rot und ist entzündet; es kann auch zur Schorfbildung kommen. Die Nachbehandlung mit süßem Mandelöl oder Cold Cream kann diese Schäden wohl nur etwas lindern, aber nicht vollständig wieder gutmachen. Diese Verhältnisse bringen es mit sich, daß alle Depilatorien dem freien Handel entzogen sind und nur gegen ärztliches Rezept verabreicht werden dürfen.

Eine chemische Reaktion kann nur stattfinden, wenn mindestens eine der aufeinander einwirkenden Substanzen in Lösung oder gasförmig zugegen ist, oder wenn die Reaktionskomponenten eine feste Lösung bilden. Da die letzterwähnte

Bedingung bei Anwendung der Depilatorien nicht zutreffen kann, kommt also für deren Wirkung nur der in Lösung befindliche Anteil in Betracht. Der Vorgang, der bei der Lösung der depilatorisch wirkenden Substanzen stattfindet, besitzt daher besondere Bedeutung.

Die Sulfide der Erdalkalien sind als solche in Wasser wohl unlöslich. Aber das Wasser wirkt auf diese Körper derartig ein, daß neben Metallionen Hydroxylionen und Sulfhydrationen entstehen.



Die so entstandenen Ionen geben nun, dem Massenwirkungsgesetz gehorchend, Anlaß zur Bildung des undissoziierten Metallhydroxydes $\text{Me}(\text{OH})_2$ und des Metallhydrosulfides $\text{Me}(\text{SH})_2$. Der Gleichgewichtszustand wird durch die in den beiden folgenden Formeln festgelegte Gesetzmäßigkeit geregelt.

$$\frac{[\text{Me}^{\cdot\cdot}]^2 \cdot [\text{OH}']^2}{[\text{Me}(\text{OH})_2]} = K_1 \qquad \frac{[\text{Me}^{\cdot\cdot}][\text{SH}']^2}{[\text{Me}(\text{OH})_2]} = K_2$$

K_1 und K_2 sind Konstanten, die von der Natur des Metalles Me, der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängen. Die Klammerausdrücke bedeuten Konzentrationen. Die Konzentrationen der Ionen und undissoziierten Körper müssen sich derart einstellen, daß beide Gleichungen gleichzeitig erfüllt werden. Ist nun die Sättigungskonzentration der undissoziierten Körper genügend klein, so wird sie bald erreicht und weiter entstehende Mengen der Substanzen scheiden sich im festen Zustand aus. Die Löslichkeit der Hydroxyde der Erdalkalien ist genau untersucht worden:

100 Teile der gesättigten Lösungen enthalten bei 20°:

| | | |
|-------|-------|------|
| 0,126 | Teile | CaO, |
| 0,68 | „ | SrO |
| 3,84 | „ | BaO. |

Trotz dieser geringen Löslichkeit sind diese Hydroxyde starke Basen, d. h. sie sind sehr weitgehend ionisiert.

Über die Löslichkeit der Erdalkalisulfhydrate besitzen wir keine so exakten Messungen, jedoch sind sie bedeutend leichter löslich als die Hydroxyde der gleichen Metalle.

Zu den vorangeführten Lösungsprozessen kommt noch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft hinzu, die zur Bildung der Erdalkalikarbonate führt und der Sauerstoff der Luft gibt Anlaß zur teilweisen Bildung von Thiosulfaten. Wir sehen also, daß diese Substanzen weder luft- noch feuchtigkeitsbeständig sind. Auch die reinen festen Erdalkalisulfide werden durch Kohlensäure in Carbonate verwandelt.

Die drei Erdalkalisulfide können nach einander gleichen Verfahren gewonnen werden. Die entsprechenden Sulfate gehen bei der Reduktion mit Kohle in die Sulfide über. Eine andere Darstellungsmethode gründet sich auf der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf die Erdalkalikarbonate oder Oxyde.

Das Calciumsulfid ist ein amorphes, im reinen Zustand weißes Pulver, gewöhnlich enthält es jedoch die Verunreinigungen des Kalkes und Gipses oder der Kohle und diese verleihen den Präparaten eine gelblichweiße bis rötlichweiße Färbung.

Calciumsulfhydrat wurde im reinen Zustand durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Calciumhydroxyd erhalten. Es kristallisiert mit sechs Molen Kristall-

wasser und ist in Alkohol leicht löslich. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Kristallwasser, dann entweicht Schwefelwasserstoff.

Das Strontiumsulfid stellt ein amorphes Pulver mit grünlichem Stich dar. Kristallinisch erhält man es nur durch Reduktion des Sulfates mit Kohle im elektrischen Ofen.

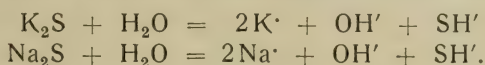
Strontiumsulfhydrat wird wie die entsprechende Calciumverbindung gewonnen. Beim Einengen der Lösung im Vakuum scheidet es sich in säulenförmigen Kristallen, die wasserhaltig sind, aus. Beim Erwärmen zeigt es dieselbe Erscheinung wie Calciumhydrosulfid.

Das Baryumsulfid wird nach den bekannten Methoden als ein etwas grau gefärbtes Pulver erhalten, das im elektrischen Ofen schmilzt und dann kristallisiert erstarrt. Es wurden unter anderen Bedingungen auch Kristalle von der Zusammensetzung $\text{BaS} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gewonnen.

Das Baryumsulfhydrat kann aus seiner wäßrigen Lösung entweder durch Einengen unter Luftabschluß ausgeschieden werden oder es wird durch Alkohol gefällt. Es bildet undurchsichtige Säulen, die vier Mole Kristallwasser enthalten.

Bezüglich der Literatur und näheren Angaben über alle hier erwähnten anorganischen Körper verweise ich auf die Handbücher der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut und Abegg.

Die Sulfide der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich. Bei ihrer Lösung findet der analoge Vorgang statt, wie er bei den Erdalkalisulfiden beschrieben wurde. Der Prozeß wird durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben:



Hier kommt es aber nicht zur Ausscheidung fester Körper, da alle entstehenden Produkte ebenfalls leicht löslich sind. Natürlich bewirkt auch hier die Kohlensäure der Luft Bildung von Karbonaten und der Sauerstoff der Luft oxydiert die Sulfhydrationen SH' zu Thiosulfationen $\text{S}_2\text{O}_3''$.

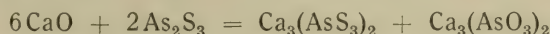
Wasserfreies Kaliumsulfid wird durch Reduktion des Sulfates mit Kohle erhalten. Der Körper ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft. Ein Kaliumsulfid mit fünf Molen Kristallwasser wird gewonnen, indem man gleiche Teile einer Lösung von Kaliumhydroxyd, wovon der eine Teil mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, vermischt und die Lösung im Vakuum verdunstet, dann scheidet sich die Substanz in vierseitigen Prismen aus.

Die Kristalle von Kaliumsulfhydrat enthalten $\frac{1}{4}$ Mol Kristallwasser und sind sehr zerfließlich.

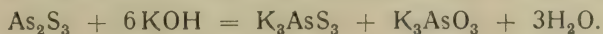
Natriumsulfid kann aus den Rückständen der Sodafabrikation bereitet werden, doch ist es auch nach den gleichen Methoden wie Kaliumsulfid erhältlich. Es kristallisiert mit 9 Molen Wasser.

Ein Natriumsulfhydrat mit 2 Molen Kristallwasser scheidet sich aus einer konz. Lösung von Natronlauge aus, die bei 100° unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoff eingengt wird. Die nadelförmigen Kristalle sind äußerst zerfließlich.

Das Arsentrisulfid an und für sich ist in Wasser unlöslich. In Gegenwart von Calciumhydroxyd wird es wohl nach der Gleichung:



in Calciumsulfoarsenit und Calciumarsenit übergeführt. Auf einen derartigen Verlauf läßt die bekannte Reaktion zwischen Arsentrisulfid und Kalilauge schließen:



Die über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten lassen es aber als wahrscheinlich erscheinen, daß auch noch andere Körper wie Calciumpyrosulfoarsenit, entstehen.

Arsentrisulfid kommt in gelben rhombischen Kristallen in der Natur vor. Reines Trisulfid wird am besten durch Verschmelzen von gepulvertem, metallischem Arsen mit der berechneten Menge Schwefel gewonnen. Es ist in Säuren unlöslich, jedoch leicht löslich in den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Die depilatorische Wirkung ist wohl in erster Linie durch die Sulfhydrationen verursacht, während die Hydroxylionen bloß eine untergeordnete Rolle spielen. Dies geht aus der folgenden Tatsache hervor: Eine wäßrige Aufschlammung von Calciumsulfid wirkt überhaupt nicht depilierend. Die keratolytische Wirkung stellt sich aber sofort ein, wenn in das Gemenge von Wasser und Calciumsulfid Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wird. Dadurch wird aber die Konzentration der Hydroxylionen zurückgedrängt und die der Sulfhydrationen bedeutend vermehrt. Allerdings gelingt es nur, die Hydroxylionenkonzentration auf ein Minimum herabzudrücken, ihre vollständige Ausschaltung ist unmöglich. Man kann daher nicht entscheiden, ob nicht doch eine gewisse Menge von Hydroxylionen für den Haarlösungsprozeß erforderlich ist.

Aber nicht nur die Sulfhydrationen wirken keratolytisch, denn aus dem Beispiel des Arsentrisulfides ist zu ersehen, daß auch das Thioarsenit AsS_3 die gleiche Wirkung ausübt, ja sogar in noch erhöhtem Maße. Es wäre wichtig, zu wissen, ob nicht auch andere Verbindungen ähnlicher Konstitution sich analog verhalten.

Welche chemische Veränderung das Keratin der Haare beim Lösungsprozeß erleidet, ist bisher noch nicht untersucht worden. Ebenso sind Arbeiten über Reaktionsunterschiede zwischen Haar- und Hautkeratin noch nicht veröffentlicht worden, obwohl die Erledigung dieser Frage einen großen Fortschritt bedeuten würde.

Als das beste Kriterium, das die depilatorische Wirkung anzeigt, hat sich das Aussehen der zu entfernenden Haare erwiesen. Diese behalten zuerst nach dem Auftragen der Paste ihr normales Aussehen bei, dann beginnen sie sich plötzlich in wellenförmigen Linien zu legen und zeigen kurze Zeit darauf punktförmige Erhöhungen, die durch die Quellung bedingt sind. Ist dies eingetreten, so läßt sich das Haar am vorteilhaftesten durch Wegspülen mit Wasser entfernen.

Als Füllmittel läßt sich jeder Körper verwenden, der in Wasser unlöslich ist und mit den depilatorisch wirksamen Substanzen nicht reagiert.

Schwierigkeiten bereitet noch die Parfümierung. Flüssige in Wasser unlösliche Riechstoffe haben sich im allgemeinen nicht als zweckmäßig erwiesen, denn sie können die Benetzung der Präparate mit Wasser erschweren. Insbesondere bringt die Anwendung des Terpentinsöls Nachteile mit sich. Es deckt zwar ausgezeichnet den üblen Schwefelwasserstoffgeruch, aber durch seinen Sauerstoffgehalt oxydiert es die Substanzen und vermindert beträchtlich die Wirkungsfähigkeit. Gute Dienste leisten dagegen die festen Riechstoffe wie Menthol, Nerolin oder Curmarin. Sie sind aber nicht imstande, den Schwefelwasserstoffgeruch zu decken.

Zum Schlusse möchte ich noch hinzufügen, daß sich in letzter Zeit das Anwendungsgebiet der Depilatorien erweitert hat. Sie werden zur Entfernung verlauster Körperhaare benutzt und können zur Enthaarung von Körperteilen vor Operationen verwendet werden.

Kapitel 27a.

Haarbleich- und -färbemittel.

Chemischer Teil.

Von Dr. M. Bachstet-Berlin-Charlottenburg.

A. Haarbleichmittel.

Bleichmittel spielen in der Haarfärberei eine große Rolle. Von Natur aus dunkle Haare können selbstverständlich nicht durch einen aufgetragenen Farbstoff heller gefärbt werden, sondern die gewünschte Nuance wird entweder durch Bleichen der Naturfarbe (Blondieren) oder erst nach erfolgtem Bleichen durch Einwirken geeigneter Färbemittel erreicht.

Jede Bleichung beruht auf oxydativem Abbau der Haarpigmente. Dieser kann in verschiedener Weise erfolgen, je nach der Intensität der Sauerstoffeinwirkung. Eine sehr schwache Sauerstoffeinwirkung tritt bei Gebrauch von Kamillenabkochungen ein; die dünne Schicht ätherischen Öles, die sich bei häufigen Waschungen damit auf dem Haar absetzt, wirkt wahrscheinlich als Sauerstoffüberträger.

Eine intensivere Beeinflussung der Haarfarbe erhält man durch Einwirkung des Sonnenlichts; wenn das Haar feucht ist, wird durch die Lichtenergie Sauerstoff aus dem Wasser abgespalten, der so, in statu nascendi, besonders wirksam ist — eine Methode, die die Venetianerinnen der Renaissance bevorzugten, um ihrem Haar die ersehnte Modefarbe zu verleihen¹⁾. „Sie erlitten Qualen genug, saßen mehrere Stunden täglich auf dem Dach ihrer Häuser, damit die Sonne die Farbe ihrer Haare bleiche, und trugen bei dieser Prozedur einen großen Strohhut, eine sog. „Solana“, die keinen Kopf, sondern nur einen großen Rand hatte und nur Gesicht und Rücken schützte. Über diesen Rand hingen die aufgelösten zu trocknenden Haare.“

Bei den heute so beliebten Sonnenbädern an der See hellen Wasser und Sonne die Haarnuance beträchtlich auf; doch hat unsere Generation nicht mehr die Geduld der Renaissance und hat einen schnelleren Helfer im Wasserstoffsuperoxyd gefunden.

Das Wasserstoffsuperoxyd — H_2O_2 ²⁾ — zerfällt sehr leicht in Wasser und freien Sauerstoff; — schon die Alkalität des Glases der Aufbewahrungsgläser kann einen verhältnismäßig schnellen Zerfall herbeiführen, daher werden konzentrierte Lösungen in paraffinierten Gefäßen aufbewahrt. Das von E. Merck in den Handel gebrachte, für medizinische Zwecke besonders geeignete chemisch

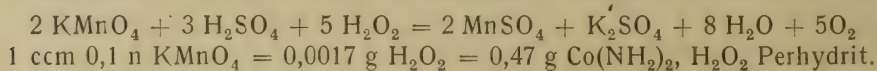
¹⁾ Chledowski, Das Italien des Rokoko S. 166.

²⁾ Siehe das Kapitel: Der Sauerstoff in der Kosmetik.

reine Wasserstoffsuperoxyd Perhydrol, ist 30%ig und muß für den Bleichgebrauch entsprechend verdünnt werden. Die im Handel erhältlichen dünnen Lösungen sind zumeist, um sie haltbarer zu machen, schwach angesäuert; sie sind farblos, haben einen charakteristischen herben Geschmack, rufen bei längerem Verbleiben auf der Haut Prickeln, Jucken und weiße Flecken hervor.

Ein gut brauchbarer Ersatz des Wasserstoffsuperoxyds ist seine feste Verbindung mit Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O_2 , die von Merck unter dem Namen Perhydrit auf den Markt gebracht wird. Sie wird zur Bereitung einer Bleichlösung in der entsprechenden Menge Wasser gelöst. Ferner läßt sich auch eine Wasserstoffsuperoxydlösung bestimmter Konzentration erzeugen durch Mischen zweier getrennt aufzubewahrender Pulver — Natriumperborats — und eines geeigneten Entwicklers, — aus organischen Säuren oder sauren Salzen bestehend — und ihrer Lösung in der nötigen Menge Wasser. In der Regel enthalten die käuflichen Bleichlösungen 3% Wasserstoffsuperoxyd.

Am kennzeichnendsten für Wasserstoffsuperoxyd ist folgende Probe: Man bringt die darauf zu untersuchende Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Kaliumbichromatlösung zusammen, säuert mit etwas verdünnter Schwefelsäure an, fügt Äther hinzu und schüttelt kräftig. Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd färbt sich der Äther schön dunkelblau (Überchromsäure). Quantitativ bestimmt man das Wasserstoffsuperoxyd mittels einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalte, die man zu der mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd so lange hinzufügt, bis bleibende Rotfärbung eintritt:



Zum Blondieren der Haare verfährt man folgendermaßen: Die Haare werden durch Waschen mit verdünnter Sodalösung entfettet, geseift und getrocknet. Das getrocknete Haar wird nun mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd behandelt; man wiederholt das Verfahren, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Das nachwachsende Haar ist ebenso zu behandeln.

Die bekannten Blondierungsmittel wie Aureoline, Gold-, Feen-Wasser, Blondieur, Golden Hair Wash enthalten als wirksamen Bestandteil Wasserstoffsuperoxyd. — Früher wurde Wasserstoffsuperoxyd als harmlos betrachtet; jedoch hat es sich gezeigt, daß dauernder Gebrauch das Haar brüchig macht. Auch wird die Substanz des Haares dadurch so verändert, daß bei etwaiger nachfolgender Färbung es viel intensiver Farbe annimmt als ungebleichtes und daher dunklere Nüancen aufweist. Es empfiehlt sich daher in solchen Fällen vorher an einer Probe den Färbeton festzustellen und durch Verdünnen die Farblösung auf den gewünschten Ton einzustellen.

Die Prozentangaben des Wasserstoffsuperoxyds beziehen sich meist auf Gewichtsprocente. Ein 3%iges Wasserstoffsuperoxyd enthält also 3 Gewichtsprocente H_2O_2 ; es kann die 10fache Raummenge gasförmigen Sauerstoff abgeben, weshalb man es auch als 10 volumprozentig bezeichnet.

B. Haarfärbemittel.

Eine vollständige und befriedigende Erklärung für das Ergrauen der Haare ist bisher nicht gefunden worden. Die heute übliche lautet dahin, daß mit zunehmendem Alter einerseits die natürliche Haarfarbe, die Pigmente, abgebaut, bzw. aufgezehrt werden, andererseits Luft zwischen die dachziegelartig übereinander geschichteten Oberflächenzellen der Haare eindringt, in diesen dünnen Schichten das Licht reflektiert und so den charakteristischen Silberschein erzeugt.

Über die chemische Natur der Pigmente — Melanine¹⁾ — weiß man so gut wie nichts; sie sind daher bis jetzt auch der Synthese nicht zugänglich. Sie sind gegen Säuren und Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel auffallend widerstandsfähig; einige enthalten Eisen, viele sind sehr schwefelreich. Der Eisengehalt hat zu der Annahme geführt, daß sie mit dem Blutfarbstoff verwandt sind; Beweise dafür sind nicht erbracht.

Was bringt aber die Melanine zum Schwinden? Wie hängt diese Erscheinung mit dem Alter, mit nervösen Überanstrengungen zusammen, warum ist der Luftgehalt ergrauter Haare größer als der junger — das alles sind Fragen, die noch ihrer Beantwortung harren.

Ohne Rücksicht auf diese theoretischen Erwägungen hat die Menschheit von altersher Mittel gesucht, um die Haare zu färben, bzw. ihnen ihre Jugendfarbe wieder zu geben und hat auch zahlreiche gefunden — metallischer Natur, dem Pflanzenreich entstammende und schließlich solche, deren Synthese erst der neueren Chemie gelungen ist.

Jedoch völlig der Natur gleich zu färben vermag kaum ein Mittel. Die Farblösungen dringen fast nie vollständig in das Haar ein, sondern färben nur die Außenschichten. Die so aufgetragene dünne Farbschicht reflektiert das Licht anders als das natürlich gefärbte Haar, ja bei Metallfärbungen erhält man manchmal infolge der dünnen Metallschicht irisierende Töne (Interferenz des Lichtes). — Die modernen organischen Färbemittel können immerhin, besonders, wenn von sachkundiger Hand gefärbt wird, Effekte erzielen, welche denen der Natur recht nahe kommen.

Die Wirkungsart der Färbemittel auf das Haar ist entweder eine physikalische oder eine chemische.

I. Physikalisch wirkende Mittel nennen wir solche, bei denen fertig gebildete Farben auf das Haar gebracht werden; diese lassen sich ohne Anwendung chemischer Mittel wieder entfernen. Chemisch wirkende Mittel dagegen gehen eine feste Verbindung mit der Haarsubstanz ein. — Physikalisch wirkende Haarfärbemittel werden nur selten gebraucht; sie sind von Nutzen in den wenigen Fällen, in denen für eine beschränkte Zeit (Theater, Maskenball) eine Änderung der Haarfarbe gewünscht wird.

Der fertig gebildete Farbstoff wird aufgetragen, entweder in Form eines mit Reispuder oder Talcum hergestellten Gemisches oder mittels einer gefärbten Fettpomade oder durch Einpinselung einer alkoholischen Farblösung.

Einige Beispiele für farbige Haarpuder mögen folgen:

Haarpuder Blond: 2000 g Weizenmehl

1000 g Irisschnee

1000 g Kartoffelmehl

ca. 400— 600 g Oker, je nach der gewünschten Nüance.

Haarpuder Schwarz: I. 2000 g Talkum

1000 g Iriswurzelpulver FF.

500 g Lindenkohle pulv.

ca. 140 g Beinschwarz.

II. 2000 g Weizenmehl

300 g Talkum

1500 g Iriswurzelpulver

400 g Lindenkohle pulv.

ca. 200 g Beinschwarz.

¹⁾ Abderhalden, Lehrbuch der physiologischen Chemie, Zweite Auflage S. 195.
Siehe Kapitel: Chemie der Haut.

Farbpomaden bestehen aus einem Gemisch von Öl, Wachs und Talkum. Als Beispiel führe ich an:

100 g Olivenöl
50 g gebleichtes Bienenwachs
25 g Pappelkohle.

Die Farbe läßt sich wieder entfernen durch Waschen mit Seifenspiritüs.

Zu den spirituösen Mitteln gehört in erster Linie die chinesische Tusche (Kohol), die hauptsächlich zum Färben der Augenbrauen dient:

15 g chines. Tusche
25 g Tragant
375 g Rosenwasser
50 g Alkohol.

Für Braun wird empfohlen:

10 g sandfreien gepulverten Torf oder Kasseler Braun
100 g 10% Salmiakgeist
50 g Wasser.

Die Mischung läßt man unter öfterem Schütteln 48 Stunden stehen, erhitzt dann langsam bis zum Kochen, koliert und dampft den Auszug im Wasserbade ein. Das sirupdicke braune Extrakt löst man in einem Gemisch von:

100 g destilliert. Wasser
20 g Spiritus
2 g Eau de Cologne.

Für andere Nüancen lassen sich alkoholische Lösungen von Curcuma oder Anilinfarben-Stearaten verwenden. Auch hier dient als Waschmittel Alkohol in Seifenspiritüs.

II. Viel schwerer beeinflufßbar durch mechanische Wirkungen sind die chemisch erzielten Färbungen, deren Besprechung wir uns nunmehr zuwenden wollen; anorganische und organische Chemie spielen auf diesem Gebiete eine fast gleichbedeutende Rolle.

a) Anorganische Haarfärbemittel.

1. Bleihaltige Haarfärbemittel haben früher eine weitgehende Verbreitung gefunden. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, daß Bleiionen mit dem im Haar enthaltenen Schwefel zu unlöslichem, schwarzen Bleisulfid zusammentreten; oder das Haar wird mit der Bleilösung getränkt und aus dem gleichzeitig aufgetragenen Schwefel entsteht durch Reduktion seitens der Haut Schwefelwasserstoff, der im Haar die färbende Bleisulfidschicht erzeugt.

Braune und schwarze Töne wurden leicht erzielt, die Wirkung trat nur „progressiv“ auf, d. h. man näherte sich durch tägliches Auftragen der Lösung nur langsam dem gewünschten Tone und konnte die Färbung bei der passenden Nüance festhalten. Blonde Färbungen konnten mit ihnen nicht hergestellt werden.

Auf die Dauer aber riefen die bleihaltigen Mittel schwere Gesundheitsstörungen und Vergiftungserscheinungen hervor; sie sind in Deutschland durch das Gesetz betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887 verboten.

Seiner Eigenartigkeit halber sei der Bleikamm genannt, der beim täglichen Kämmen genügend basisches Bleikarbonat von seiner Oberschicht an das Haar abgab, um allmählich eine dunkle Färbung auftreten zu lassen.

2. Die Vorteile der Bleifärbemittel ohne deren gesundheitsschädliche Nachteile besitzen die silberhaltigen Haarfärbemittel; nur Österreich beanstandet Lösungen mit zu hohem Silbergehalt, Deutschland hat dafür keine Grenznormen aufgestellt.

Ein Mangel der Silbermittel ist, daß sie leicht infolge der Dünne der entstehenden Metallschicht farbige Reflexe auftreten lassen und daß sie auf Haut und Wäsche schwarze Flecken erzeugen (die man durch Betupfen mit einer Lösung von 2 Teilen Jodkalium in 2 Teilen dest. Wasser beseitigen kann).

Die verschiedenen Nüancen, schwarz, braun, blond, werden durch verschiedene Konzentration des Silbersalzes erzielt.

Die Färbung kann entweder „progressiv“ bewirkt werden, durch häufiges Auftragen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung; diese wird langsam durch die organische Haarsubstanz zu fein verteiltem Silber reduziert, das die Haare dunkel färbt, eine Reduktionswirkung, die oft durch gleich von vornherein zugegebenes Pyrogallol unterstützt wird. — Oder sie kann mit sofortiger Wirkung durchgeführt werden, indem man zunächst die Silberlösung aufträgt und dann durch nachträgliche Einwirkung von rasch wirkendem Schwefelalkali oder langsam im selben Sinne reagierenden Natriumthiosulfat schwarzes Silbersulfid ausfällt. Die durch Reduktion wirkenden Silberfärbemittel sind zumeist einteilig, die auf Sulfidbildung beruhenden natürlich zweiteilig. So besteht beispielsweise ein im Handel vorkommendes Haarfärbemittel nach Dr. Metzger aus einer 0,3%igen ammoniakalischen Silbernitratlösung, während ein anderes, von C. Griebel untersuchtes, eine ammoniakalische Silbernitratlösung ist, die außerdem noch eine organische Säure enthält. Das dem Mittel beigegebene Probefläschchen enthält eine Pyrogallollösung.

Ein Beispiel für die Nüancierung durch Konzentrationsänderung:

| | Schwarz | Braun | Blond | |
|-----|---------|-------|-------|----------------------|
| I. | 100 g | 100 g | 100 g | Spiritus 96 % |
| | 350 g | 250 g | 250 g | dest. Wasser |
| | 10 g | 8,5 g | 8 g | Pyrogallol. |
| II. | 100 g | 150 g | 200 g | dest. Wasser |
| | 15 g | 18 g | 5 g | Silbernitrat |
| | 45 g | 30 g | 20 g | Salmiakgeist 10 %ig. |

Auf Sulfidbildung beruhen die beiden folgenden Rezepte:

a) mit Schwefelalkalien

| | Schwarz | Schwarzbraun | Braun | |
|-----|---------|--------------|-------|------------------------|
| I. | 100 g | 100 g | 100 g | dreif. Schwefelkalkali |
| | 300 g | — | 300 g | Wasser |
| | 300 g | 600 g | 300 g | Spiritus 96 %ig. |
| II. | 100 g | 50 g | 100 g | Silbernitrat |
| | 600 g | 150 g | 800 g | dest. Wasser |
| | — | 150 g | — | Salmiakgeist 10 %ig. |

b) mit Thiosulfat

Wiederhersteller nach Art des „Nüancin“

| | |
|------------|------------------------|
| Lösung I. | 25 g Natriumthiosulfat |
| | 625 g dest. Wasser |
| | 350 g Spiritus 96 %ig. |
| Lösung II. | 30 g Silbernitrat |
| | 100 g dest. Wasser |

werden mit soviel Salmiakgeist 10 %ig versetzt, daß der zuerst entstandene Niederschlag bis auf einen kleinen Rest aufgelöst wird. Dann wird filtriert und das Filtrat mit destilliertem Wasser zum Gesamtgewicht von 1000 g ergänzt. Um das Haar heller zu nüancieren, setzt man etwas mehr Salmiakgeist hinzu; der Niederschlag wird dadurch gelöst, das Filtrieren entfällt. Auch hier wird auf 1000 g aufgefüllt.

Wie schon oben erwähnt, lassen sich durch Änderung der Silberkonzentration die verschiedensten Nüancen erzielen.

Lösung II wird, wie übrigens alle Silberlösungen, die lichtempfindlich sind, in braunen oder blauen Flaschen aufbewahrt. — Gleiche Volumina von Lösung I und II werden unmittelbar vor dem Gebrauch gemischt und aufgetragen.

Die Analyse silberhaltiger Mittel läßt sich gewöhnlich am besten titrimetrisch durchführen.

Die Silberlösung wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und nach Volhard mit 0,1 n Rhodankalium — Lösung unter Zugabe von etwas Eisenammoniakalaun als Indikator bestimmt. —

1 ccm Rhodankalium 0,1 n entspricht 0,0108 g Ag.

3. Kupfersalze als Haarfärbemittel seien hier, da gesetzlich verboten, nicht ausführlich besprochen; nur soviel sei gesagt, daß ihr Färbevermögen in den meisten Fällen darauf beruht, daß ähnlich wie bei den Silbersalzen, durch Pyrogallol Kupfer in fein verteiltem Zustande, zumeist gleichzeitig mit Eisen oder Silber, auf dem Haar niedergeschlagen wird.

4. Mit wismuthaltigen Mitteln lassen sich schöne blonde bis braune Färbungen ausführen; der resultierende Farbstoff ist Wismutsulfid, das entweder durch Umsatz mit dem in der Haarsubstanz vorhandenen Schwefel wie früher beschrieben, entsteht, oder durch in Form von Natriumthiosulfat-zugeführten Schwefel gefällt wird. In der Tatsache, daß Wismutsulfid braun ist, ist es begründet, daß man wohl höchstens dunkel braune, nicht aber schwarze Färbungen mit Wismutsalzen erzielen kann.

Für braun wird z. B. empfohlen:

20 g Wismutnitrat
50 g Natriumthiosulfat
400 g dest. Wasser

„Progressiv“ wirkt:

3 g essigsaures Wismutoxyd
690 g Rosenwasser
100 g Glyzerin
4 g Schwefelmilch.

5. Kobalt- und nickelhaltige Mittel sind erlaubt, jedoch sollen sie hygienisch keineswegs einwandfrei sein. Ihre Färbewirkung beruht auf der Ausscheidung von fein verteiltem Metall, das aus den Lösungen durch Zugabe reduzierender Mittel, zumeist Pyrogallol, gefällt wird. Änderung der Konzentration läßt auch hier die verschiedensten Nüancen, von Blond bis Schwarz, erzielen.

Mixture Broux, ein viel angewandtes französisches Haarfärbemittel enthält nach Analysen der Chemiker A. Beythin und P. Athenstädt in der einen Flasche häufig Kobaltnitrat in wechselnder Konzentration, in der zweiten Flasche neben kleinen Mengen nur schwach färbender Teerfarbstoffe, das reduzierende Pyrogallol.

6. Eisenhaltige Mittel sind nur wenig im Gebrauch. Die damit erzielten Färbungen sind nicht sehr dauerhaft und weisen oft graue Töne auf. Auch hier wird Pyrogallol angewandt; teils wird fein verteiltes Eisen gefällt, teils entstehen tinten-

ähnliche komplexe Eisen-Pyrogallolsalze, teils dunkel gefärbte Oxydationsprodukte des Pyrogallols.

7. Schließlich sei noch ein Metall genannt, das nicht nur als solches in feiner Verteilung farbgebend wirkt, sondern auch als sein Superoxyd, — das Mangan.

Die hellviolette Kaliumpermanganatlösung wird durch das Haar reduziert, fein verteiltes Mangansuperoxyd scheidet sich aus der entfärbten Lösung auf dem Haare aus und erteilt ihm eine braune Färbung, die jedoch recht unbeständig ist.

Manganosalzlösungen — z. B. Manganazetat — kann man aber auch, wie bei den anderen Metallen angegeben, durch Pyrogallollösungen zum Metall selbst reduzieren; die so erhaltenen Farben sind leider wenig echt und haltbar.

b) Organische Haarfärbemittel.

In der Gruppe der organischen Haarfärbemittel unterschieden wir solche, die in der Natur vorgebildet vorkommen und solche, welche die synthetische Chemie geliefert hat. Die Zahl der

a) natürlich vorkommenden Haarfärbemittel

ist gering.

Ein in unseren Breiten leicht zugängliches und oft angewandtes Ausgangsmaterial sind grüne Walnußschalen; aus ihnen werden die sog. Nußextrakt-Haarfarben bereitet, die zum Braunfärben der Haare dienen. Die Färbung wird „progressiv“, durch häufiges Auftragen, erreicht, ist relativ haltbar und natürlich. Der den Nußextrakt-Haarfarben anhaftende Mangel besteht darin, daß ihre Färbekraft bei längerem Stehen, wohl infolge autooxydativer Prozesse, stark abnimmt. Ein Rezept zu ihrer Herstellung ist folgendes: Walnußschalen werden zerkleinert und mit einer Mischung von 2 Teilen Wasser und 1 Teil Salmiakgeist ausgezogen. Der Auszug wird bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann 2 Teile Extrakt mit 1 Teil parfümiertem Wasser versetzt. — Das färbende Prinzip in dem Nußextrakt ist das in den Schalen enthaltene Pyrogallol¹⁾; auf dieses selbst soll später eingegangen werden.

Im Orient wird seit altersher mit „Henna“ und „Reng“ gefärbt; beide sind auch in Europa weit verbreitet unter dem Namen „persische Haarfärbemittel“.

Henna, das hauptsächlich rötliche Töne erzeugt, besteht aus den gepulverten Blättern des Cypernstrauches (*Lawsonia inermis*); dieser wächst in allen heißen Ländern: Marokko, Algier, Tunis, Ägypten, Arabien, Indien. „Reng“ sind die gepulverten Blätter der Indigopflanze (*Indigofera argentea*)²⁾. Der blaue Ton, der durch die Indigoblätter erzeugt wird, kombiniert sich leicht mit dem rötlichen, durch Henna erzeugten, und so entstehen schöne, natürliche blonde, braune und schwarze Haarfarben; je nach der Zusammensetzung des Henna-Reng-Gemisches.

Zur Schwarzfärbung dient ein Gemisch von:

90 g Reng
20 g Henna

zur Braunfärbung:

80 g Reng
40 g Henna

90 bis 120 g des Gemisches, je nach der Menge des zu färbenden Haares, werden in $\frac{1}{2}$ l lauwarmem Wasser aufgeschwemmt und gelöst und die erhaltene breiartige

¹⁾ Nach Erdmann, Münch. med. W. Nr. 8, 1906; velleicht auch das in den Schalen enthaltene α -Hydrojuglon, das sich an der Luft zu Juglon (5-Oxy-Naphtochinon) oxydiert und dabei tief färbt.

²⁾ Näheres über Indigo siehe H. Truttwin, Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe, Berlin 1920.

Masse wird aufgetragen. Wichtig bei der Anwendung ist die Erhaltung einer gewissen Temperatur; das Zimmer, in dem die Färbung stattfindet, dürfte nicht kälter sein, als 25°C und die Atmosphäre muß feucht genug sein, um ein vorzeitiges Austrocknen der aufgetragenen Masse zu verhindern. Je nach dem gewünschten Farbton läßt man die Farbmasse 2—3 Stunden und länger auf den Haaren; die Färbung wird dunkler, je länger der Farbbrei einwirkt. —

Einen variablen Faktor stellt das Rengpulver dar; es kann durch ungeeignete, zu feuchte Aufbewahrung viel von seiner Färbekraft verlieren; man hat daher vorgeschlagen, es durch Indigoweiß zu ersetzen.

Die „persischen Haarfarben“ erzeugen eine 6—10 Wochen haltende Färbung, die echt ist und natürlich erscheint; sie sind vollkommen unschädlich. Ihrer allgemeinen Anwendung steht im Wege, daß der Färbeprozess ein ziemlich delikater ist, der nur geübten Händen gut gelingt, daß manches Haar die Farbe nur schwer annimmt, und daß nicht allzu selten daher nach geduldig ertragener 4stündiger Prozedur die Färbung wiederholt werden muß. Immerhin werden die Henna-Reng-Farben gern benutzt, wenn blond oder braun gewünscht wird.

Variationen der Henna-Reng-Farben nach Braun und Schwarz hin können erzielt werden, wenn man ihnen Pyrogallol beimischt; diese Farbmischungen bilden einen Übergang zu den

β) Synthetischen Haarfarben

als deren ältesten und verbreitesten Vertreter das Pyrogallol oder die Pyrogallussäure zu nennen ist.

Das Pyrogallol entsteht beim Erhitzen von Gallussäure unter Kohlensäureabspaltung; es bildet weiße in Wasser leicht lösliche Blättchen vom Sm. 132° .

Es oxydiert sich sehr leicht in alkalischen Lösungen unter Bildung brauner Farbstoffe; diese Reaktion gestattet seine Verwendung als Haarfärbemittel. — Die Zusammensetzung der entstehenden Farben ist sehr kompliziert und noch wenig erforscht; bei Überschuß von Sauerstoff entsteht ein Hydrat des Purpurogallins, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$.

Die auftretende Färbung ist bei einmaliger Auftragung nur schwach, die Behandlung muß wiederholt werden; Pyrogallol gehört zu den allmählich wirkenden Haarfarben, den „progressiven“ Färbemitteln.

Ein Rezeptbeispiel¹⁾ folgt:

100 g Pyrogallol
400 g Rosenwasser
20 g Eau de Cologne.

Infolge seiner leichten Oxydierbarkeit vermag das Pyrogallol Metallsalzlösungen zu den Metallen selbst zu reduzieren, eine Tatsache, auf die bei Besprechung der anorganischen Haarfarben hingewiesen wurde.

Pyrogallolhaltig sind, abgesehen von den oben behandelten Nußextraktfarben, — auch die sog. „Türkischen Haarfärbemittel“, die im Orient seit altersher starke Anwendung finden. Gepulverte Galläpfel werden mit einer genügenden Menge Öl geröstet; dabei entsteht reichlich Pyrogallol. Es wird nun soviel Wasser zugegeben, daß eine weiche Paste entsteht und nun ein gepulvertes Gemisch von Eisenoxyd und Kupferoxydul „rastik petra“ hinzugefügt. Das Gemisch wird vor seiner Anwendung längere Zeit in geschlossenem Gefäß aufbewahrt. — Die zu-

¹⁾ Zu den pyrogallolhaltigen Haarfärbemitteln gehören die bekannten englischen Fabrikate „Jean Stehr“.

gefügteten Metalle dienen gleichzeitig als Beize und als Katalysator für die Pyrogallol-Oxydation.

Zum Färben reibt man die Masse ähnlich wie bei der Massage in die Haare ein und läßt sie 1—24 Stunden auf das Haar einwirken, wobei man den Kopf mit in Öl getränkten Tüchern umbindet.

Nach Tomaszewski und Erdmann¹⁾ ist die Pyrogallussäure kein indifferentes Mittel; sie teilen mit, daß die Pyrogallussäure „oft genug mehr oder weniger heftige entzündliche Erscheinungen hervorruft und ihre Resorption durch Schädigungen des Nervensystems, des Blutes oder der Nieren schwerere Störungen des gesamten Organismus bedingen kann.“

Toxisch wirkende aromatische Verbindungen werden oft in ihrem Giftwerte durch Einführung einer Säuregruppe in den Kern abgeschwächt.

Die Einführung der Sulfogruppe in das Molekül des Pyrogallols sollte dieser Absicht dienen; Lösungen von Salzen der Pyrogallolsulfosäure allein oder zusammen mit oxydierenden oder alkalischen Mitteln sind durch DRP. Nr. 178295 (Agfa) geschützt worden.

Ebenso leicht zu dunklen Farbstoffen oxydierbar wie die mehrwertigen Phenole (z. B. Pyrogallol) sind die mehrwertigen aromatischen Amine (z. B. Paraphenyldiamin) und diejenigen Substanzen, welche die charakteristischen Merkmale beider oben genannter Körperklassen in sich vereinen, die Aminophenole und deren Substitutionsprodukte.

Zu den letzteren gehört das bekannte Aureol²⁾, das folgende Zusammensetzung hat:

| | | |
|----------|---|--------|
| Lösung A | Metol = schwefelsaures Monomethylparaamido-metakresol | 1,0 g |
| | Salzsaures Amidophenol | 0,5 g |
| | Monoamidodiphenylamin | 0,6 g |
| | Natriumsulfit | 0,5 g |
| | Spiritus | 50,0 g |

Lösung B enthält 50 ccm einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung. — Vor dem Gebrauch werden gleiche Volumina beider Lösungen vermischt.

Lösung A enthält das kräftige Reduktionsmittel Natriumsulfit, um die empfindlichen Aminophenole vor vorzeitiger Oxydation in der Flasche zu schützen. Die starke oxydative Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds ist hier schon früher unter „Bleichmittel“ besprochen worden.

Das oben erwähnte Paraphenyldiamin ist ganz besonders als Farbstoff bildende Substanz geeignet. Es ist zuerst von A. W. Hofmann 1863 durch Reduktion des p-Nitranilins dargestellt worden; es besitzt folgende Konstitutionsformel:



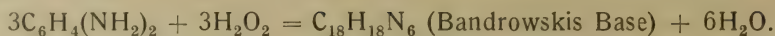
Durch Wasserstoffsuperoxyd und andere Sauerstoff abgebende Substanzen geht das Paraphenyldiamin leicht in einen dunklen Farbstoff über, der den Namen

¹⁾ Münchener medizinische Wochenschrift 1906 Nr. 8. |

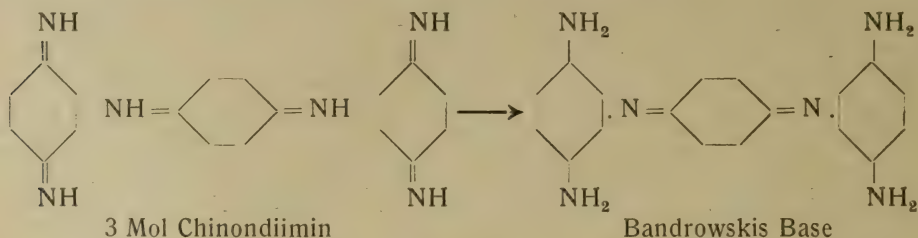
²⁾ Hagers Handbuch d. Pharmazeutischen Praxis. 4. Aufl. II S. 620.

³⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. 37, 2910.

Bandrowskische Base führt. Mit Wasserstoffsuperoxyd verläuft die Oxydation wie folgt:



Wahrscheinlich hat die Bandrowskische Base die Konstitution eines Tetramido-diphenyl-p-azophenylens und nach E. Erdmann³⁾ läßt sich seine Bildung aus intermediär entstandenen Chinondiimin nach folgendem Schema erklären:



Dieses Zwischenprodukt, Chinondiimin, übt nun nach Erdmann und Vahlen¹⁾ starke lokale Reizwirkungen auf die Haut aus.

Die mit Paraphenylendiamin erzielten Färbungen sind sehr natürlich, echt und haltbar; der Färbeprozess ist infolge der leichten Oxydierbarkeit der Substanz kurz. Kein Wunder, daß, nachdem 1883 das erste französische Patent, das die färberischen Eigenschaften des Paraphenylendiamins für die Haarfärberei nutzbar machte, erteilt wurde, Paraphenylendiamin als Hauptbestandteil oder Zusatz in sehr vielen Haarfärbemitteln erschien.

Im Laufe der Zeit wurden jedoch häufig Vergiftungserscheinungen und lokale Hautreizungen nach Anwendung als Haarfärbemittel beobachtet; Kobert²⁾, Lewin-Pouchet³⁾, Erdmann⁴⁾ machten, auf Tierversuche gestützt, auf die Gefährlichkeit des Paraphenylendiamins als Haarfärbemittel aufmerksam.

Auf Grund aller dieser Feststellungen wurde durch Bundesratsbeschluß vom 1. Februar 1906 das Paraphenylendiamin dem freien Verkehr entzogen und in das Verzeichnis der Gifte aufgenommen. Dem Beispiel der deutschen Regierung folgten noch andere Länder.

Da die Verwendung von Paraphenylendiamin als Kosmetikum gesetzlich unzulässig ist, verdient auch der chemische Nachweis dieses Präparats ein besonderes Interesse. Erdmann⁵⁾ gibt hierfür folgende Reaktionen an:

Das aus der alkalischen Lösung durch Äther extrahierte, evtl. durch Sublimation gereinigte Paraphenylendiamin schmilzt bei 140° C. In wenig verdünnter Salzsäure gelöst, gibt das Präparat mit Chlorkalklösung einen weißen Niederschlag (Chinondichlordiimin), der, in Wasser gelöst, nach Zusatz von einer Spur Anilinchlorhydrat mittels Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Farbererscheinung verursacht. Auch die Ligninreaktion (Rotfärbung von Fichtenholz oder Holzschliff-haltigem Papier) kann man zur Identifizierung des Paraphenylendiamins heranziehen, obwohl dieselbe nicht als eindeutig betrachtet werden kann.

Hier sei noch hinzugefügt, daß die Reaktionen der verschiedenen Haarfärbemittel von Cerbeland, Pharmac. Zentralhalle 1913, S. 455 zusammengestellt sind.

¹⁾ Arch. f. exper. Path. u. Pharm. Bd. 53, 401 und E. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 18 S. 1377.

²⁾ Lehrbuch der Intoxikationen 1893 S. 444.

³⁾ Lewin-Pouchet, Traité de Toxicologie, Paris 1903.

⁴⁾ Zeitschr. des allgem. Österr. Apothekervereins 1906 Nr. 22.

⁵⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1906 S. 1053.

Die Ersatzmittel für Paraphenyldiamin, die nunmehr in Vorschlag kamen und teilweise patentiert wurden wie Paraaminophenol, Paraaminodiphenylamin, Paradiaminodiphenylamin, 1-2-Naphtylendiamin, die ähnliche färberische Wirkungen haben wie Paraphenyldiamin, sind leider nicht ganz frei von dessen toxischen Nebenwirkungen¹⁾. Ein bedeutender Fortschritt wurde auf diesem Gebiete dadurch erzielt, daß es Tomaszewski und Erdmann gelang durch Einführung der Sulfo-Gruppe in das Molekül die hautreizenden Wirkungen dieser Farbbasen zu beseitigen²⁾.

Als Haarfärbemittel geeignet erwiesen sich die in Wasser gelösten Natriumsalze der o-Aminophenolsulfosäure und der p-Aminodiphenylaminsulfosäure. Sie kommen unter dem Namen „Eugatol“ durch die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel.

Das Präparat ist zwar hygienisch einwandfrei, aber das Haar färbt sich etwas langsam an; wahrscheinlich erschwert die Sulfo-Gruppe die Oxydation der zugrunde liegenden Farbbasen.

R. Wolfenstein und Colman versuchten in ihrem 1907 erteilten DRP. 196674 eine andere Lösung des Entgiftungsproblems. Die Bildung des giftigen Zwischenprodukts, der Chinondiiminbase sollte vermieden werden; daher wurden die Amin- bzw. Diaminbasen vor dem Färbeprozess durch kräftige Oxydation gleich in die fertigen ungiftigen Farbstoffe übergeführt. Diese unlöslichen Substanzen wurden, analog der Küpenfärbung, durch Reduktion in die wasserlöslichen Leukoverbindungen verwandelt und dann auf das Haar aufgetragen, um dort durch den Luft-sauerstoff wieder in den Farbstoff überzugehen.

Durch weitere experimentelle physiologische Arbeiten³⁾ auf diesem Gebiete ist man zu dem Ergebnis gekommen, daß schon der bloße Zusatz reduzierend wirkender Salze, insbesondere neutraler Sulfite in geeigneter Menge genügt, um die Aufhebung der Reizwirkung auf die Haut herbeizuführen. Die so entgifteten Farbbasen können jedoch durch Wasserstoffsuperoxyd oder andere oxydierende Substanzen nach wie vor in die unlöslichen Farbstoffe übergeführt werden. Als besonders geeignete Farbbase hat sich p-Toluyldiamin erwiesen; durch entsprechenden Konzentrationswechsel von Base und Oxydationsmittel lassen sich die verschiedensten natürlichen Färbungen von hellblond bis schwarz erzielen.

Ein nach diesen Prinzipien zusammengesetztes Präparat ist das von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebrachte „Primal“. Es ist unschädlich, färbt schnell, bequem und korrekt ergrautes Haar in jeder gewünschten Nuance.

III. Allgemeines über Haarfärben.

Der Farbchemiker hat es gewöhnlich mit einigen wenigen Faserarten von nahezu gleicher Beschaffenheit zu tun, Seide und Wolle, die sich leicht färben lassen, Baumwolle und verwandten Fasern.

Anders liegt es bei der Haarfärberei. Hier spielt das individuelle Moment eine große Rolle. Das Haar bildet bei den verschiedenen Menschen chemisch durchaus nicht dasselbe Substrat; seine Zusammensetzung ist in gewissem Maße von der Ernährung abhängig und selbst bei demselben Individuum können Krankheiten oder kritische Zustände des Körpers seine chemische Konstitution abändern. Dementsprechend treten Schwankungen in der Affinität zur Haarfarbe auf und

¹⁾ Münchener med. Wochenschrift 1906 Nr. 8. |

²⁾ E. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1123.

³⁾ Colman u. Loewy, Deutsche med. Wochenschrift 1911 Nr. 20. |

man darf sich daher nicht wundern, daß die gleiche Farbe bei verschiedenen Menschen, ja beim gleichen Individuum zu verschiedenen Zeiten in verschiedenen Nüancen anfärbt.

Chemische Änderungen des Haares können auch durch Behandlung mit Bleichmitteln oder Haarfarben eingetreten sein und diese beeinflussen in hohem Maße die Nüance einer später vorzunehmenden Haarfärbung. Es empfiehlt sich in solchen Fällen an einer abgeschnittenen Haarprobe eine Probefärbung durchzuführen.

Die Aufnahmefähigkeit des Haares für einzelne Haarfärbemittel erschöpft sich rasch, wenn der Färbeprozess in zu kurzen Zwischenräumen wiederholt wird.

Auch physikalische Ursachen können die Färbung erschweren; fettiges Haar nimmt eine wäßrige Farblösung nur sehr schwer an. Die dünne Fettschicht, muß durch Abseifen entfernt werden; jedoch ist darauf zu achten, daß die benutzte Seife neutral sei. Alkalische Seifen beeinflussen stark die sich anschließende Färbung.

Schließlich seien noch einige Angaben über Entfärbung gefärbter Haare nach C. Müller, Dermatologische Wochenschrift 1918 Nr. 40 S. 674ff. gemacht. „Um metallische Farbstoffe (Silber, Eisen) aus dem Haar zu entfernen, empfiehlt es sich, das Haar mit Wasserstoffsuperoxyd zu durchtränken, intensiv zu trocknen und alsdann mit einer 5%igen Jodkalilösung in Wasser zu durchfeuchten, in Tücher einzupacken und ca. 25 Minuten wirken zu lassen. Bei hartnäckigen Fällen wird der Prozeß wiederholt. Jod verbindet sich mit allen Metallen, und hierauf beruht seine lösende Wirkung. Außerdem ist es gänzlich unschädlich in der technischen Anwendung. Es bilden sich je nachdem tiefdunkle und blaue Saucen, die von den umhüllenden Tüchern aufgesaugt werden. Nachfolgende gründliche Auswaschung und Spülung ist erforderlich. Auch tut man gut, dem so behandelten Haar einige Zeit Ruhe zu lassen, um dann erst eine Neufärbung wieder vorzunehmen. Bei zu dunkel ausgefallenen Hennafärbungen genügt gewöhnlich eine kurze Einwirkung von Wasser, dem man etwas Salzsäure zusetzt ($\frac{1}{4}$ l Wasser und 20 Tropfen Säure). Die dunkelnde Wirkung des Eisensalzes wird dadurch abgeschwächt. Reichliche Wasserspülung, aber ohne Seifenwaschung ist erforderlich. Seifenalkali bringt sonst die Dunkelfärbung wieder zurück.“

Literatur.

Dr. Clasen, Die Haut und das Haar, Stuttgart 1892.

P. A. Monségur, Les teintures pour cheveux et leurs applications. Paris 1909.

Dr. J. Colman, Haarfärbemittel im „Handbuch der Kosmetik“ von M. Joseph. Leipzig 1912.

Die Rezeptbeispiele sind z. T. entnommen dem Buche von H. Mann. Die moderne Parfümerie. Augsburg 1912.

Kapitel 27b.

Haarbleich- und -färbemittel.

Ärztlicher Teil.

Von Sanitätsrat Dr. Edmund Saalfeld-Berlin.

Über das Wesen des Ergrauens der Haare sind wir bis in die letzten Einzelheiten noch nicht unterrichtet. Es handelt sich einerseits um ein Schwinden des natürlichen Farbstoffes des Haares, des Pigmentes, andererseits um Eintritt von Luft in das Haar. Jedenfalls kann als feststehend angenommen werden, wenn wir den Ausführungen Jacksons¹⁾ folgen, daß das Altersergrauen der Haare und in den meisten Fällen auch das vorzeitige Ergrauen der Haare bedingt ist durch eine noch unbekannte Veränderung in der Ernährung der Haarpapille, die an der Bildung des Pigmentes teilnimmt. Welcher Art auch die Veränderung sein mag, so scheint nur diese Funktion der Papille daran beteiligt zu sein, insofern als die haarbildende Funktion der Papille normal ist, wenn man davon ausgeht, daß das Haar in vielen Fällen in voller Kraft ist. Ehrmann²⁾ dagegen ist der Meinung, daß das Pigment in der Papille gebildet wird, daß es aber das Haar nicht erreicht wegen des Vorhandenseins gewisser Zellen in der Haarwurzel, die nach seiner Meinung bei dem Transport des Pigments von der Papille zum Haar eine wesentliche Rolle spielen. Nach Pincus³⁾ verläßt das Pigment beim Beginn des Ergrauens langsam die mittleren Schichten der Papille und bleibt nur in den äußeren Schichten. Bei fortschreitendem Ergrauen erzeugt nur ein Teil der äußeren Schichten der Papille Pigment, das in dem geraden Haar in Streifen, die parallel zur Achse liegen, und in krausem Haar in Spiralform verläuft. Die Mischung gefärbter und ungefärbter Streifen erzeugt die graue Farbe, die allmählich weiß wird, je nachdem die Pigmentproduktion mehr und mehr nachläßt. Jacksons eigene Studien haben gezeigt, daß die Haarfarbe in hohem Maße beeinflusst wird durch die in der Haarrinde enthaltene Luftmenge, eine Anschauung, die übrigens auch von anderen Autoren geteilt wird.

Schein⁴⁾ nimmt an, daß die durchschnittliche pigmenterzeugende Kraft der Haarpapille mehr oder weniger begrenzt ist. Je üppiger das Wachstum des Haares ist, desto dunkeler seine Farbe, desto größer seine Länge und je lebhafter sein Wachstum ist, desto schneller wird der Vorrat an Pigment und der pigmentproduzierenden Organe selbst erschöpft. Das Resultat hiervon ist eine Atrophie des Haares, aber nicht der Haut. Wenn die Pigmentbildung in den Haarfollikeln den Höhepunkt erreicht oder überschritten hat, müssen alle neuen Reize notwendigerweise eine Pigmentatrophie erzeugen.

Metchnikoff⁵⁾, der sich mit der Frage des Ergrauens besonders beschäftigte, kam bei seinen Untersuchungen zu dem Schluß, daß der Pigmentverlust bedingt sei durch die Phagozytentätigkeit gewisser Zellen, die er als „Pigmentophagen“

bezeichnet. Es sind dies runde oder ovale Zellen mit Ausläufern. Er legt dar, daß, wenn ein Haar anfängt grau zu werden, gewisse Zellen des Markes sich in Bewegung setzen, in die Rinde dringen und dort vermittels ihrer Ausläufer die Pigmentkörner absorbieren, wonach die Zellen sich wiederum in Bewegung setzen und mit dem absorbierten Pigment in die Matrix hinabsteigen, die Epithellagen des Follikelgrundes durchdringen und in das benachbarte Bindegewebe hineindringen. So bringen die Pigmentophagen Metchnikoffs das Pigment des Haares zur Haut; er stellte fest, daß dieser Prozeß bei Haaren beobachtet wurde, die begannen weiß zu werden, nicht aber bei Haaren, die bereits ihr Pigment verloren hatten.

Bodin⁶⁾ nimmt an, daß die Untersuchungen Metchnikoffs uns befähigen das Altersergrauen als ein Analogon zu betrachten zu den sonst beobachteten atrophischen Alterprozessen, während das vorzeitige, zufällige und plötzliche Ergrauen wahrscheinlich durch toxische, nervöse oder psychische Einflüsse bedingt ist, welche eine intensive und rapide Phagozytentätigkeit erregen. Dies läßt uns nicht nur den Mechanismus des Ergrauens verstehen, das in einigen Tagen oder sogar Stunden eintritt, sondern es befähigt uns auch den Prozeß erfolgreich aufzuhalten durch gewisse physikalisch-chemische Maßnahmen, die imstande sind, das Phänomen der Phagozytose zu beeinflussen.

Es sind dies verschiedene Einwirkungen, welche als prädisponierende oder das Ergrauen anreizende Ursachen sich darstellten. Höheres oder Greisenalter ist eine der hauptsächlichsten; Heredität stellt einen merklichen Einfluß dar, insofern als meist bei den Gliedern bestimmter Familien das Ergrauen in früherem Lebensalter auftritt. Daß das Nervensystem bei dem Ergrauen eine wesentliche Rolle spielt, wurde gelegentlich des plötzlichen Weißwerdens des Haares unter dem Einfluß von Furcht oder starker Nervenerschütterung beobachtet; diese und andere Beobachtungen, wie z. B. das Wachsen weißer Haare bei der Alopecia areata legen den Schluß nahe, daß es sich in gewissen Fällen um eine Trophoneurose handelt.

Das Bestreben graue Haare als Zeichen des beginnenden frühzeitigen Alters zu entfernen bzw. zu färben geht bis in die ältesten Zeiten zurück^{7) 8)}. Ob im biblischen Zeitalter Haare gefärbt wurden, ist ein Streitpunkt, dagegen werden im Papyrus Ebers eine Reihe der Konservierung der Haare dienender Mittel wie auch Rezepte gegen Ergrauen der Haare und Augenbrauen angegeben. Bei Hippokrates ebenso bei Celsus finden sich zwar Mittel gegen vorzeitigen Haar- ausfall, dagegen keine Haarfärbemittel. Im Gegensatz hierzu steht Galen, der die Mittel zur Färbung und Kräuselung der Haare möglichst vollständig aufführt. Er erwähnt Crito, einen älteren Schriftsteller der Kosmetik, der Färbemittel beim Ergrauen sowie Mittel zur Erzeugung gelber und goldblonder Haare mitteilt. Die Römer färbten graue Haare braun mit Nußschalentinktur und schwarz mit einem Bleipräparat. Aus der Gegend von Wiesbaden bezogen sie eine zum Haar- färben benutzte Spezialität, die Pilae Mattiacae, eine Art von Seifenkugeln; besonders beliebt war die Blondfärbung dunkler Haare, eine Mode, die ihre Entstehung der Bekanntschaft mit den blonden Germanen verdankte; für diesen Zweck kam nach Plinius eine Seife aus Buchenasche und Ziegentalg zur Verwendung. Über die Schädigung des Haarwuchses sowie frühzeitige Kahlheit durch die verschiedenen Färbemanipulationen liegen ebenfalls Berichte vor.

Im frühesten Mittelalter ist die Literatur über Kosmetik äußerst spärlich, dagegen beschäftigen sich Razès (9. Jahrhundert) und Avicenna (10. Jahr- hundert) mit der Haarfärbung und den durch sie bedingten Schädlichkeiten. Avicenna teilt die Haartinkturen in drei Arten, nämlich in schwarz, gelb und

weißfärbende, ein und gibt zahlreiche Einzelvorschriften hierfür an. Nicht minder reichlich sind die Rezepte von Mercurialis, Forestus und Borellus, die Eble⁹⁾ ausführlich mitteilt. Aus dem 13. Jahrhundert sei eine Mitteilung über Haarfärbung von Wilhelm von Saliceto¹⁰⁾ erwähnt; dieser befaßt sich in seinem Lehrbuch der inneren Medizin: „Summa conservationis et curationis“ im Buch 3: „De decoratione et venenis“ mit der Kosmetik. Ein besonderes Kapitel 6 ist der Haarfärbung gewidmet; es lautet „de regimine eius qui vult ne canicies ad eum properetur et de his quae inducunt glaucedinem rubedinem albedinem et nigredinem in capillis.“

Heinrich de Mondeville¹¹⁾ empfiehlt im Kapitel seines chirurgischen Lehrbuches bei der Pflege der Haare auch Haarfärbemittel. Er hält für die schönste und gewöhnlichste bei Herren und Damen beliebte die safrangelbe, und gibt für Gewinnung derselben ganz detaillierte Vorschriften. Der Schüler Mondevilles, Guy de Chauliac, beschäftigt sich ebenfalls in seinem „Guidon“, einem Lehrbuch der Chirurgie, mit der Kosmetik und widmet der Haarpflege und der Haarfärbung besondere Abschnitte. Im 16. Jahrhundert war es namentlich Giovanni Marinelli¹²⁾, der in einem vorzüglich der Kosmetik der Frauen gewidmeten Werke die seltsamsten und abenteuerlichsten Mittel als Haarfärbemittel anpreist.

In zahlreichen kosmetischen Werken der folgenden Jahrhunderte werden ebenfalls Haarfärbemittel angegeben. Bei Eble¹³⁾ (1831) finden wir unter den vielen Vorschriften meist Nußschalen, Galläpfel, essigsames Eisen, Blei und schließlich auch Höllenstein. Erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde die Haarfärbung der reinen Empirie entzogen und auf eine mehr wissenschaftlichere Basis gestellt. Das war erst möglich, als die Kenntnisse über die anatomischen Verhältnisse der die Haarfarbe bedingenden Faktoren, des Pigments, sowie über die anatomischen Veränderungen beim Ergrauen erweitert wurden. Das Pigment findet sich nach Pohl¹⁴⁾ in der Rindensubstanz des Haares sowohl in gelöster als auch in körniger Form und zwar meist in beiden Arten. „Die Qualität der Farbe (rot, blond, braun) hängt von der Qualität des aufgelösten Pigments und der eingelagerten Körnchen ab; die Intensität nur von der größeren oder geringeren Menge der letzteren.“ Die Haarrindenzellen zeigen je nach der Menge an gelöstem Pigment gelbliche bis rötliche Farbe. Ferner kommt für die Farbe der Haare noch der Zustand ihrer Oberfläche, d. h. die Beschaffenheit der Kutikula, die Einfettung und ev. Luftgehalt in Frage. Durch Auftreten von Luftbläschen, die meist in Säulenform zwischen den Rindenzellen liegen, und auch den Markraum erfüllen, erscheinen die Haare weiß, wenn ihr Pigmentgehalt, wie es in höherem Alter der Fall ist, geschwunden ist (Riehl)¹⁵⁾.

Wenden wir uns jetzt zu den Haarfärbemitteln selbst, so unterscheiden wir nach Colman¹⁶⁾ die selten zur Anwendung kommenden physikalischen und die meist gebräuchlichen chemischen Mittel. Erstere stellen den bereits fertiggestellten Farbstoff dar, während bei den chemisch wirkenden Mitteln der Farbstoff erst auf den Haaren selbst erzeugt wird.

Bevor die Färbung am lebenden Haar ausgeführt wird, empfiehlt es sich, eine versuchsweise Färbung an einer Probe des abgeschnittenen Haares vorzunehmen. Vor jeder Färbung muß das Haar entfettet werden und zwar entweder mit einer 5%igen filtrierten Lösung von grüner Seife oder 2%iger filtrierter Sodaauslösung oder — wegen des schlechten Geruches weniger empfehlenswert — 2%igen Lösung von Salmiakgeist. Die genannten Lösungen werden mit einem Schwamm oder Rasierpinsel auf die Kopfhaut eingerieben. Alsdann wird das Haar gewaschen. Nach der Kopfwäsche wird das Waschmittel gründlich durch Wasser entfernt. Darauf wird das Haar vollkommen getrocknet und jetzt beginnt die Färbeprozedur. Die betreffende Flüssigkeit wird mit einer weichen Zahn- oder Nagelbürste auf

die einzelnen Haarsträhnen aufgetragen, und zwar von der Spitze des Haares nach der Wurzel zu, damit die Farbe auch zwischen die sich dachziegelförmig deckenden Epithelien kommt. Ist nach der Färbung das Haar getrocknet, so muß es zur Wiedererlangung seines natürlichen Glanzes eingefettet werden. Da die Färbemittel auch auf der Haut Flecke hinterlassen, empfiehlt es sich, die Stirn mit Glycerin oder einem indifferenten Fett zu bestreichen, ferner einen am Hals gut anschließenden Frisiermantel anzulegen. Der die Färbung Ausführende trägt Handschuhe. Bei der Färbung ist ferner zu berücksichtigen, daß ein starkes Haar sich dunkler als ein feines färbt. Es muß daher *ceteris paribus* auf die Barthaare weniger Farbe als auf die Kopfhare aufgetragen werden.

Die einzelnen Haarfärbemittel und ihre Zusammensetzungen sind im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben.

Es soll jetzt noch auf einige schädliche Wirkungen der Haarfärbemittel eingegangen werden. Zuerst sei darauf hingewiesen, daß ein jedes Haarfärbemittel auf Personen, die eine Idiosynkrasie gegen dasselbe besitzen, hautreizend wirken kann. Gegen solche Zufälle kann man sich nur dadurch schützen, daß man dasselbe Mittel bei derselben Person nicht wieder anwendet. Bestimmte früher viel gebrauchte Mittel sind in Deutschland durch Reichsgesetz verboten. Es ist das Gesetz betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vom 5. Juli 1887.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mittel zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die in § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Dazu § 1 Absatz 2: Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farzubereitungen, welche: Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Kadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummi-gutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten.

Die in den 60 er Jahren des vorigen Jahrhunderts als Haarfärbemittel eingeführte und in Verbindung mit Höllenstein eine gute Farbe gebende Pyrogallussäure kann, abgesehen von örtlichen Hauterkrankungen, auf den Gesamtorganismus giftig einwirken und u. a. Nierenreizungen sowie eine Blutschädigung hervorrufen. Es ist daher am besten, von der Anwendung der Pyrogallussäure als Haarfärbemittel Abstand zu nehmen.

Als einen Fortschritt in der Haarfärbetechnik wurde die Einführung des Paraphenyldiamins angesehen, und in der Tat ist der färberische Effekt desselben gut. Allein es stellte sich heraus, daß dieser Körper keineswegs so unschädlich ist wie ursprünglich angenommen wurde, und nachdem zahlreiche Gesundheitsschädigungen durch dieses Mittel festgestellt wurden, wurde es durch Bundesratsbeschuß vom 1. Februar 1906 dem freien Verkehr entzogen und dem Verzeichnis der Gifte eingereiht. Das von Richter¹⁷⁾ eingeführte Aureol, das kein Paraphenyldiamin enthält, galt lange als ein gutes Haarfärbemittel, bis auch nach seiner Anwendung unangenehme Nebenwirkungen zur Beobachtung kamen. So berichtet u. a. in der Berliner Dermatologischen Gesellschaft am 1. Juni 1897 Lassar¹⁸⁾ über ein „erschreckendes toxisches Exanthem“ nach Anwendung von Aureol. Ebenso beobachtete Joseph¹⁹⁾ eine Dermatitis. Ausführlicher äußert sich Wolters²⁰⁾ über schädigende Wirkungen des Aureols. Den von ihm beobachteten und eingehtend geschilderten drei Fällen ist gemeinsam, daß sich bei ihnen einige Stunden nach der vorschriftsmäßigen Anwendung des Präparates Jucken und Brennen der Kopfhaut einstellten mit starker Rötung, außerdem Bläschen- und Pustelbildung, gleichzeitig mit Ödem. Diesen mehr lokalen Prozessen folgte

dann ein Erythem des Körpers, das in den beiden ersten Fällen sehr juckte. Hinzukam noch Entzündung und Schwellung der Rachengebilde. Im ersten Fall trat gewissermaßen als zweite Eruption noch eine Urticaria auf, es bestand ebenso wie bei dem zweiten schwere nervöse Unruhe. Das von Wolters geschilderte Krankheitsbild differiert nur wenig von dem in der Literatur niedergelegten Schilderungen über Ausschläge nach Anwendung von Paraphenylendiaminchlorhydrat, das auch im Aureol enthalten ist. Wolters geht noch näher auf die von anderen Autoren mitgeteilten Schädigungen nach Paraphenylendiaminchlorhydrat ein und erwähnt die diesbezüglichen Beobachtungen von Cathélineau, Fournier und Feulard, von Brocq, Labord, Schütz.

Die schädlichen Eigenschaften, die nach Anwendung von Paraphenylendiamin zur Beobachtung kommen, sind nach Untersuchungen von Erdmann und Vahlen²¹⁾ weder in dieser Substanz selbst noch seinem Endoxydationsprodukt (Bandrowskis Base), sondern einem während der Oxydation auftretenden Produkt, dem Chinondiamin, zuzuschreiben. Die unangenehmen hautreizenden Eigenschaften des Paraphenylendiamins wurden anscheinend nach Versuchen von Tomaszewski und Erdmann²²⁾ durch Sulfurierung gehoben. Das Resultat ihrer Untersuchung auf die Herstellung des Eugatols als Haarfärbemittel, das als ein hygienisch einwandfreies Präparat angesehen werden kann. Es haftet ihm jedoch der Mangel an, daß es ziemlich langsam färbt, außerdem von Patienten darüber geklagt wurde, daß die von ihm erzeugte Farbe der natürlichen nicht genügend nahekommt.

Colman und Löwy²³⁾ gelang es die Entgiftung von Diaminen in anderer Weise zu bewirken, ohne die färberischen Eigenschaften der betreffenden Substanzen zu beeinflussen. In dem von ihnen dargestellten Primal ist das Paraphenylendiamin durch das Toluylendiamin ersetzt und mit Natriumsulfit versetzt. Dadurch wird die Bildung des Chinondiamins verhindert oder doch auf ein Minimum reduziert, auch geht die Umwandlung in Bandrowskis Base so schnell vor sich, daß das giftige Zwischenprodukt sehr rasch zerfällt. Abgesehen von den wenigen Fällen, in denen eine Idiosynkrasie gegen Primal bestand, ist von Schädigungen nach Gebrauch desselben nicht berichtet worden.

Auch der meist als unschädlich bezeichnete Wasserstoffsuperoxyd besitzt diese Eigenschaft keineswegs. Dies ist erklärlich, wenn wir berücksichtigen, daß Gallois den Wasserstoffsuperoxyd direkt als Haarentfernungsmittel empfohlen hat. Ich selbst konnte experimentell feststellen, daß Kaninchenhaut, in konzentrierten Wasserstoffsuperoxyd eingelegt, depilirt wurde. Außerdem beobachtete ich einen ganz eindeutigen hierher gehörigen Fall: bei einer Dame trat nach langer Anwendung eines Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Haarfärbewassers eine langwierige Hautentzündung mit sehr starkem Haarausfall ein.

Bisweilen wird der Rat des Arztes wegen Umfärbung gefärbter Haare in Anspruch genommen. Die Damen — bei Herren wird es wohl kaum beobachtet —, geben an, daß infolge einer Verwechslung der Flasche durch den Friseur beim Shampooieren ihr Haar gefärbt sei, verheimlichen aber stets, daß sie eine Färbung ihres Haares, des schwarzen oder braunen Haares in dunkel- oder hellblondes, gewünscht hatten. Einige Zeit nach der ausgeführten Haarfärbung bedauern sie aber ihr Vorgehen und wünschen ihre ursprüngliche Haarfarbe wieder hergestellt. Hier bleibt nichts anderes als die Empfehlung eines auf die natürliche Haarfarbe eingestellten Färbemittels übrig.

Die Möglichkeit der Schädigung nach Anwendung eines Haarfärbemittels infolge einer Idiosynkrasie ist, wie bereits oben erwähnt, nie ganz von der Hand zu weisen. Die Schädigung kann entweder rein örtlicher Natur sein, oder es kann sich um eine allgemeine Intoxikation handeln. Es kann daher der von Blaschko²⁴⁾

geäußerten Anschauung nur zugestimmt werden: „selbst wenn es gelingt, die Toxizität des Färbemittels bis auf ein Minimum zu reduzieren, so wird man mit der Möglichkeit vereinzelter Idiosynkrasien immer zu rechnen haben.“ Aus alledem geht hervor, daß der Arzt, der wegen eines Haarfärbemittels um Rat gefragt wird, seine Klienten stets auf die Möglichkeit unangenehmer Nebenerscheinungen bei Gebrauch eines Haarfärbemittels aufmerksam machen soll und ihnen anheim geben soll zu bedenken, falls es sich nicht um ganz jugendliche Individuen handelt, daß das Wort „in Ehren grau geworden“ auch heute noch immer zu Rechte besteht.

Literatur.

1. Jackson and McMurtry, A treatise on diseases of the hair, London 1913.
 2. Vierteljahrsschrift für Dermatologie und Syphilis 1885, S. 507 und 1886, S. 57.
 3. Virchows Archiv 1869, S. 129.
 4. Pester mediz.-chirurg. Presse 1908, Nr. 32 und 43, 1909, Nr. 4.
 5. Annales de l'Institut Pasteur 1901, S. 865.
 6. La pratique dermatologique, Bd. 4, 6.
 7. Geschichte der Kosmetik von Prof. J. Pagel im Handbuch der Kosmetik von Prof. Dr. Max Joseph, Leipzig 1912 (Literatur).
 8. Kosmetik von Hermann Schelenz-Ahlgreen in Rendsburg, Hamburg 1894. Virchows und von Holtzendorf, Sammlung gemeinverständlicher wissenschaftlicher Vorträge.
 9. Die Lehre von den Haaren in der gesamten organischen Natur. Von Dr. Burkard Eble, Wien 1831.
 10. Kosmetik und Toxikologie nach Wilhelm von Saliceto (13. Jahrh.). Inaugural-Dissertation von Wilhelm Herkner, Berlin 1897.
 11. Kosmetik nach Heinrich de Mondeville. Inaugural-Dissertation von Fritz Hering, Berlin 1898.
 12. Gli ornamenti delle donne von Giovanni Marinelli, Venedig 1562.
 13. Siehe Nr. 9, Bd. 2, S. 331ff.
 14. Das Haar, die Haarkrankheiten, ihre Behandlung und die Haarpflege von Dr. J. Pohl, 5. Aufl., Stuttgart und Leipzig 1902.
 15. Riehl, Anatomie der Haut im Lehrbuch der Haut- und Geschlechtskrankheiten, herausgegeben von Prof. Riecke, 4. Aufl., Jena 1918.
 16. Haarfärbemittel von Dr. J. Colman in Berlin in Josephs Handbuch der Kosmetik, siehe Nr. 7 (Literatur).
 17. Über Haarfarbe und Haarfärbung von Dr. Paul Richter, Berlin. Dermatologische Zeitschrift, Bd. 4, 1897.
 18. Verhandlungen der Berliner Dermatologischen Gesellschaft 1897.
 19. Lehrbuch der Haarkrankheiten von Dr. Max Joseph in Berlin, Leipzig 1910 (Literatur).
 20. Über Hautaffektionen nach dem Gebrauche von Aureol von Prof. Dr. M. Wolters in Rostock. Dermatologische Zeitschrift, Bd. 9, 1902.
 21. Erdmann und Vahlen, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 1905, Bd. 53.
 22. Tomaczewski und Erdmann, Münch. mediz. Wochenschrift 1906, Nr. 8.
 23. Über „Primal“, ein neues unschädliches Präparat zum Färben von Haaren von A. Loewy und J. Colman in Berlin. Deutsch. med. Wochenschrift 1911, Nr. 20.
 24. Über Hauterkrankungen durch Haar- und Pelzfärbemittel von A. Blaschko in Berlin. Deutsche mediz. Wochenschrift 1913, Nr. 49.
- Kosmetik für Ärzte von Prof. Dr. Heinrich Paschkis in Wien, 4. Aufl., Wien und Leipzig 1911. — Kosmetik, ein Leitfaden für praktische Ärzte von Sanitätsrat Dr. Edmund Saalfeld in Berlin, 4. Aufl., Berlin 1914.

Kapitel 28.

Mund- und Zahnpflegemittel.

Von Dr. F. Winter-Wien.

Allgemeiner Teil.

Die zur Zahnpflege verwendeten modernen Kosmetika verfolgen, neben einer mechanischen Reinigung der Zähne, auch den Zweck, kariösen Erkrankungen der Zähne und krankhafter Affektion der Mundorgane vorzubeugen, um durch Abtötung der im Munde reichlich vorkommenden Bakterienflora resp. durch einen dieser Entwicklung vorbeugenden Einfluß, die Zähne und die Schleimhäute der Mundhöhle zu reinigen und zu desinfizieren und erhalten zu diesem Zwecke Zusätze entsprechender antiseptischer Mittel. Andererseits haben gewisse Bestandteile der Mund- und Zahnpflegemittel der für den Schmelz der Zähne verderblichen Säurebildung im Munde durch Neutralisierung entgegenzuarbeiten, ein Zweck, der beispielsweise durch Karbonate der alkalischen Erden oder Borax erreicht werden kann. Dieser rein therapeutische Effekt kann auch durch den Zusatz von aromatischen Mitteln wie gewissen ätherischen Ölen und Riechstoffen ausgeübt resp. unterstützt werden, jedoch kommt speziell diesen aromatischen Zusätzen eigentlich nur eine rein kosmetische Wirkung in dem Sinne zu, daß durch die Aromatisierung der im Munde auftretende und dort unmittelbar seinen Ursprung habende üble Geruch meist temporär zum Verschwinden gebracht und auch gleichzeitig die erfrischende Wirkung des klassischen Pfefferminzkampfers und anderer aromatischer Zusätze angenehm empfunden wird. Aus dem Vorhergesagten ergibt sich also, daß ein allen Anforderungen der modernen Hygiene und Kosmetik entsprechendes Mund- und Zahnpflegemittel in Pulver- oder Pastenform die Zähne beim Bürsten gut reinigen soll, dabei gleichzeitig einen angenehm-erfrischenden Geschmack im Munde hervorbringen und auch antiseptisch und neutralisierend wirken soll. Den Mundwässern, auch Zahnelixiere genannt, kommt eine eigentliche reinigende Wirkung, soweit solche nicht durch energisches Spülen des Mundes mit diesen stark mit Wasser verdünnten Lösungen oder durch das Bürsten der Zähne mit der mit diesen Lösungen befeuchteten Zahnbürste erreicht wird, nicht zu. Dagegen besitzen diese Mundwässer, mit entsprechenden Zusätzen hergestellt, eine ausgeprägt antiseptische Wirkung, die sich durch kräftiges Spülen der Mundhöhle und eventuelles Gurgeln viel weiter ausdehnen läßt und weniger lokal zum Ausdruck kommt, als dies bei antiseptischen Pulvern und Pasten der Fall ist. Wir kommen auf die Eigenart der einzelnen Formen dieser Kosmetika weiter unten

noch zurück und begnügen uns an dieser Stelle mit diesem Hinweis, der nur in ganz allgemeiner, differenzierender Form die Charakteristik der einzelnen Formen der Zahn- und Mundkosmetika zum Ausdruck bringen soll.

In praktischer Beziehung unterscheiden wir also:

1. Zahnpulver,
2. Zahnpasten (Zahncremes),
3. Mundwässer (Zahnelixiere).

Die **Zahnpulver und Zahnpasten** zeigen eine so ausgesprochene Analogie, was die zu ihrer Herstellung dienenden Materialien anlangt, daß wir sie beide zunächst in allgemeiner Form zusammen besprechen können. Während die Zahnpulver trockene pulverförmige Gemische darstellen, besitzen die Zahnpasten eine analog zusammengesetzte Basis, die in geeigneter Weise zu einer Pasta entsprechender Konsistenz verarbeitet wurde.

Materialien für Pulver und Pasten.

Je nach ihrer eigentlichen Wirkung unterscheiden wir:

Reinigende Materialien.

Hier wären vor allem zu nennen:

Kieselgur, Schmirgel, Bimsstein-, Austernschalenpulver und Seife u. a. Diesen kommt eine reinigende und zum Teil auch polierende Wirkung zu.

Neutralisierende Materialien:

Kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Tabakásche, Borax u. a. Diesen kommt neben ihrer neutralisierenden Wirkung auch eine reinigende Wirkung zu; dem Borax auch antiseptische Wirkung.

Antiseptika:

Salicylsäure, Benzoesäure, Salol, Thymol, Kampfer, Formaldehyd, Kaliumchlorat, Borsäure, Karbolsäure, Wasserstoffsperoxyd und seine Salze, Hexamethylentetramin, Terpeneol, Chinolin, Chinosol u. a.

Aromatische Zusätze:

Menthol, Pfefferminz, Anis- und Nelkenöl, Zimöl, Zitronenöl, Portugalöl, Vanillin, Cumarin, Piperonal (Heliotropin), Benzoe-, Tolu-, Myrrhetinktur u. a. Von diesen Aromaten kommt vielen auch eine rein antiseptische Wirkung zu.

Besondere Zusätze:

Tannin und gerbsäurehaltiges Material (*Radix ratanhia*) zur Festigung lockeren Zahnfleisches. Auch Tinct. myrrhae oder Pulv. myrrhae hat ähnliche Wirkung. Wasserstoffsperoxyd-Kohle-Pulver werden als Desodorantien, Wasserstoffsperoxyd und Salze als Bleichmittel verwendet.

Die Basis für Zahnpulver und Pasten bilden in der Hauptsache die Karbonate der Erdalkalien, kohlensaurer Kalk und kohlensaures Magnesia, denen, wie sich aus dem Vorhergesagten ergibt, gleichzeitig eine reinigende und eine neutralisierende Wirkung zukommt. Inwieweit sich ein Zusatz anderer Materialien empfehlen dürfte, wollen wir nachstehend kurz erwähnen. Im allgemeinen zieht man wohl die ausschließliche Verwendung dieser beiden Karbonate vor und wählt diese meist in chemisch präzipitierter, leichter Ware, weil diese künstlich erhaltenen Produkte einmal sehr rein sind, dann aber auch infolge ihrer spezifischen Leichtigkeit sehr voluminöse Puder und Pasten bilden, ein Umstand, der in rein kommerzieller Beziehung sehr ins Gewicht fällt. Was das Zusetzen polierender Pulver wie Bimsstein, Austernschalen und ähnlichem anlangt, so ist ein solches nur zum temporären, also nicht zum dauernden Gebrauch zu empfehlen, weil die Härte dieser Materialien (Kantigkeit selbst des feinsten Pulvers) bei regelmäßiger Verwendung leicht schwere

Schädigungen des Zahnmails mit sich bringen kann. Dagegen ist gegen einen Zusatz von feinst geschlämmtem Kieselgur selbst in stärkerem Maße nichts einzuwenden und hat man hier ein Material von ausgezeichnet reinigender und polierender Wirkung. Zu beachten ist, daß der Kieselgur sehr stark Flüssigkeiten aufsaugt, die damit hergestellten Pasten also niemals so geschmeidig sind als solche, die nur mit kohlen-saurem Kalk oder kohlen-saurer Magnesia hergestellt wurden. Fein gepulverte Lindenkohle (ev. Pappelkohle) der Hauptbestandteil des Pulvis dentifricus niger ist ein ausgezeichnetes Desodorans und Reinigungsmittel, empfiehlt sich jedoch nur für den temporären Gebrauch, weil bei dauernder Anwendung kleine Kohleteilchen sich hartnäckig im Zahnfleisch festsetzen, welches alsdann in gewissem Sinne wie „tätowiert“ aussieht.

Die Mundwässer sind alkoholische Lösungen der bereits erwähnten Zahn-mittelaromatika, die durch antiseptische Zusätze keimtötend gemacht sind oder sein sollen. Ihre Wirkung beruht auf einer kräftigen Ausspülung des Mundes und eventuelles Gurgeln mit Wasser, das mit einer geringen Menge dieser Elixiere versetzt wurde. Ihre Wirkung ist komplementär zu der des mechanischen Effektes der Pulver und Pasten, bei Applikation mit der Zahnbürste und sollten Mundwässer im Sinne einer rationellen Mundpflege stets nach vorheriger gründlicher Reinigung der Zähne mit einem guten Zahnpulver oder Paste zum Nachspülen verwendet werden. Wie bereits kurz erwähnt, ergänzen sich beide Kosmetika in vollkommener Weise, indem die Pulver und Pasten, aufgebürstet, die Zähne selbst energisch reinigen und neutralisieren und die antiseptische Wirkung entsprechender Zusätze als eine rein lokale sich auf die Zähne und ihre unmittelbare Umgebung beschränken muß, während andererseits den antiseptischen Mundwässern keine eigentliche reinigende Wirkung, wohl aber eine nach Art des betreffenden Desinfizierens verschiedene große, sich auf die ganze Mundhöhle erstreckende und eventuell durch Gurgeln bis auf die Kehle auszudehnende Desinfektionswirkung zukommt.

Die zur Herstellung der Mundwässer verwendeten Antiseptika sind die gleichen, wie sie für die Puder und Pasten verwendet werden, auch sei gleichzeitig an dieser Stelle auf die Desinfektionskraft des Alkoholes hingewiesen, die bei der Verwendung dieser Kosmetika eine nicht unerhebliche Rolle spielen dürfte.

Als wäßrige Zahnelixiere kommen eigentlich nur Kaliumpermanganatlösung, Chlorkalklösung und verdünnte Karbolsäurelösung in Frage, von denen erstere als kräftiges Desodorans zu temporären Spülungen verwendet werden kann, allerdings hat sie die unangenehme Eigenschaft, das Zahnfleisch und auch die Zähne vorübergehend bräunlich zu färben. Wir kommen später noch ausführlich auf die Mundwässer zurück und wenden uns jetzt nach Besprechung der hauptsächlichsten Momente, die für die Herstellung der Mundkosmetika in Frage kommen, zum

Speziellen Teil,

in welchem die praktische Herstellung der Zahnkosmetika eingehend beleuchtet werden soll.

Die Zahnpasten.

Die zur Bereitung dieser Pasten in Frage kommenden Materialien haben wir bereits im allgemeinen Teile dieses Kapitels erwähnt, während wir bezüglich der Herstellungsart der Pasten auf das Kapitel „Chemische Technologie der Kosmetik“ verweisen, wo auch alle die zur Bereitung von Pasten geeigneten Methoden einer eingehenden Besprechung unterzogen werden. Die Zahnpasten sind, wie wir bereits kurz erwähnt haben, durch geeignete Zusätze plastisch gemachte Pulvergemenge, die als solche mit den später zu erwähnenden Zahnpulvern identisch sind. Je nach

der Konsistenz unterscheidet man härtere Pasten und weichere Pasten, welche letztere auch als Zahncremes bezeichnet werden und speziell zur Füllung von Tuben bestimmt sind, während die härteren Pasten in Töpfen u. dgl. mit großer Öffnung in den Handel kommen. Als Pasten bildendes Vehikel kommt vor allem das Glyzerin in Frage, auch Pflanzenschleime, Zuckersirup, Honig und Seifenschleim werden zu diesem Zwecke verwendet. Zweckmäßig kombiniert man zunächst das Glyzerin und die schleimige Substanz, um das Glyzerin vor dem Vermischen mit dem Pastenkörper zu binden, um so möglichst ein Ausscheiden von Glyzerin zu vermeiden, eine Erscheinung, die bei Pasten, die nur unter Verwendung von Glyzerin ohne Schleimzusatz hergestellt werden, fast regelmäßig auftritt, weil sich das reine Glyzerin nicht in so inniger Weise mit den weichen Materialien des Pastenkörpers verbindet, als das bei glyzerinhaltigen Schleimlösungen der Fall ist. Im nachstehenden seien einige Vorschriften zur Herstellung von Zahnpasten gegeben, die selbstverständlich, was die Aromatisierung usw. anlangt, beliebig variiert werden können.

A. Weiche Pasten (Zahncremes): 1,5 kg Carrageen-Moos, ausgesuchte Ware, werden mit 38 Liter heißem Wasser übergossen und 20 Minuten unter gutem Umrühren gekocht. Alsdann passiert man den heißen Schleim unter gutem Auspressen durch ein Sieb und gibt dem noch gut flüssigen Mucilago

6 Liter Glyzerin 30°

unter gutem Rühren zu. In dieses Gemisch trägt man ein Gemenge von

| | | |
|-----------------------|----------------|--------|
| kohlensaurem Kalk | leicht gefällt | 8,5 kg |
| kohlensaurer Magnesia | „ „ | 6 „ |

ein und mischt in der Knetmaschine gut durch. Sobald die Masse gleichmäßig durchgearbeitet ist, färbt man nach Belieben und aromatisiert mit folgendem Gemisch:

| | |
|---------------|-------|
| Anisöl | 200 g |
| Pfefferminzöl | 200 „ |
| Menthol | 150 „ |

Die so erhaltene Paste wird durch ein feines Drahtsieb geschlagen und ist fertig zum Einfüllen in die Tuben.

Zahnpasta mit Kieselgur: Nach obigem Verfahren wird eine solche nach folgendem Ansatz hergestellt:

| | |
|--------------------------------|----------|
| Carrageenmoos | 2,7 kg |
| Wasser | 40 Liter |
| Glyzerin 30° | 11 „ |
| kohlens. Kalk, leicht gefällt | 6 kg |
| kohlens. Magnesia, leicht gef. | 4,5 „ |
| Kieselgur | 4,5 „ |

B. Harte Zahnpasten: Solche können in analoger Weise hergestellt werden, indem man den Glyzerinzusatz kleiner bemißt; so genügen zur Herstellung einer konsistenten Paste beispielsweise 9 Liter Glyzerin statt 11 Liter für den letztgenannten Ansatz mit Kieselgur.

Meist werden die harten Zahnpasten unter Verwendung von Seife hergestellt und geben wir nachstehend die Herstellungsvorschrift einer Paste dieser Art, die eine Nachbildung der in Frankreich sehr stark gefragten Karbol-Zahnpasta „Dentol“ darstellt:

Karbol-Zahnpasta:

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Kohlensaurer Kalk, leicht gefällt | 25 kg |
| reines Seifenpulver | 20 „ |
| Glyzerin 30° | 20 „ |
| Wasser | 10 Liter |
| krist. Karbolsäure | 2 kg |
| Pfefferminzöl | 1 „ |
| Sternanisöl | 1 „ |
| Zitronenöl | 200 g |
| Salizylsäure | 1 kg |

Man bereitet zunächst einen dicken Seifenschleim mit Hilfe des Seifenpulvers, des Glyzerins und des Wassers und setzt die anderen Bestandteile zu, worauf man in der Knetmaschine durcharbeitet.

Die Pasta wird dunkelrot gefärbt.

Was das Färben der Zahnpasten anlangt, so hängt die Art der Färbung von dem Geschmack der Konsumenten ab, meist ist eine mehr oder minder kräftige rote Färbung beliebt, obwohl eine schön weiße Zahnpasta in vielen Fällen vorzuziehen wäre.

Zum Rotfärben verwendet man nichtgiftige Anilinfarben, wie Rhodamin, Eosin, Fuchsin u. a., besonders schöne Färbungen erzielt man mit einer ammoniakalischen Lösung von echtem Karmin.

Die Zahnpasten werden, wie alle Mundkosmetika eingeteilt in einfache aromatische Pasten und antiseptische Pasten und wollen wir an dieser Stelle die gebräuchlichsten Aromatisierungsmittel und Antiseptika, die wir im allgemeinen Teil bereits erwähnt haben, näher besprechen, wobei ausdrücklich darauf hingewiesen werden soll, daß die hier besprochenen Materialien für alle Mundkosmetika, also auch für Zahnpulver und Mundwässer, Verwendung finden können.

Aromatika: Als klassisches Aromatikum für Mundkosmetika kommt vor allem das Pfefferminzöl und das daraus gewonnene Menthol in Frage, welche, meist mit Anisöl oder Sternanisöl in wechselnder Proportion kombiniert, den Mund- und Zahnpflegemitteln den gewünschten angenehm-erfrischenden Geschmack erteilen. Auch Nelken- und Zimtöl sind ein fast nie fehlender Bestandteil dieser Mischungen, die noch durch Zugabe von Zitronenöl, Vanillin und anderen Riechstoffen beliebig variiert werden können.

Auf die antiseptische Wirkung gewisser ätherischer Öle werden wir noch weiter unten zurückkommen. Erwähnt sei noch, daß speziell in England und Amerika eine Aromatisierung der Mundkosmetika mit Wintergreenöl sehr beliebt ist, während in allen anderen Ländern mehr oder minder vorherrschender Pfefferminz- oder Anisölgeschmack vorgezogen wird.

Antiseptika: Mit Recht als antiseptisch wirkend anzusprechende Pasten, denen auch tatsächlich eine keimtötende Wirkung zukommt, können nur solche sein, die ein einwandfrei erprobtes Antiseptikum enthalten und dieses in ausreichender Menge, um die gewünschte Wirkung hervorzurufen.

Im nachstehenden geben wir eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Antiseptika und der zwecks Erzielung eines ausreichenden kosmetisch-therapeutischen Effektes nötigen Mengen. Die angegebenen Mengen sind nur Durchschnittswerte und sollen keinen Anspruch darauf machen genau festgelegte Minimal- oder Maximaldosen zu sein. Der Zweck dieser Angaben ist nur der einer Orientierung für den Praktiker, um Anhaltspunkte für die notwendigen Mengen der antiseptischen Zusätze zu finden.

Salizylsäure: Man nimmt 10—15 g per kg Pasta oder Pulver oder per 1 Liter Mundwasser.

Salol: Es werden zugesetzt:

20 g für 1 kg Pasta oder Pulver,
25 g „ 1 Liter Mundwasser.

Salizylsäure (und Salol) sind nicht unbedenklich im Gebrauch, da sie nach längerer Anwendung Stomatitis hervorrufen können.

Thymol: Dieses durchaus harmlose und sehr wirksame Antiseptikum ist für Mundkosmetika sehr geeignet, leider läßt sich der vielen Personen unangenehme Geschmack nicht genügend überdecken.

Man nimmt:

5 g für 1 kg Pasta oder Pulver,
5 g „ 1 Liter Mundwasser.

Saccharinzusatz von $\frac{1}{10}$ des Gewichtes des Thymols macht den Geschmack erheblich angenehmer.

Zu bemerken ist, daß Thymol und Salol für Mundwässer nicht zusammen verwendet werden dürfen, weil sich eine dunkelgefärbte ölige Masse bildet, die sich ausscheidet.

Kampfer: Man nimmt:

20 g für 1 kg Pasta oder Pulver.

Wird hauptsächlich nur für Zahnpulver verwendet, wohl nur selten oder niemals zu Mundwässern.

Chinolin:

20 g für 1 kg Pasta oder Pulver,
5—10 g „ 1 Liter Mundwasser.

Chinosol:

30 g für 1 kg Pasta oder Pulver,
5 g „ 1 Liter Mundwasser.

Formaldehyd:

Als Formalin in 30%iger Lösung verwendet:

15—20 g für 1 kg Pasta oder Pulver,
15—20 g „ 1 Liter Mundwasser.

Auch mit Menthol kombiniert ein sehr angenehmes und wirkungsvolles Antiseptikum liefernd (Formo-Menthol):

| | |
|----------|------|
| Formalin | 8,0 |
| Menthol | 10,0 |

S. Formomenthol.

Diese Menge reicht für 1 kg Pasta oder Pulver oder 1 Liter Mundwasser.

Kaliumchlorat: Nur für Pasten (nach Art des Pebecco) gebraucht; man nimmt hierzu 200 g per kg Pasta.

Benzoessäure: Sehr wirksames durchaus harmloses Antiseptikum.

Man nimmt für 1 kg Pasta oder Pulver oder 1 Liter Mundwasser 30 g Benzoesäure.

Borsäure: Gleiche Mengen wie Benzoessäure.

Borax: 30—50 g per kg Pasta oder Pulver,
ist zugleich ein Neutralisierungsmittel.

Karbolsäure: 10—12 g per kg Pasta, Pulver oder 1 Liter Mundwasser.

Wasserstoffsuperoxyd und Persalze: Diese aktiven Sauerstoff enthalten- den Peroxydverbindungen, wie offizin. Wasserstoffsuperoxyd mit 10 Vol.-% (3 Gew.-%) Sauerstoff, Perhydrol (30 Gew.-%), Sauerstoff oder beispielsweise das Natriumperborat werden zweckmäßig nur zu trockenen Pulvern verarbeitet oder in Lösungen als Mundwasser abgegeben; in Pasten ist ihre Wirkung sehr problematischer Natur, weil fast stets Zersetzung des Peroxyds zu befürchten ist. Wir kommen später noch ausführlich darauf zurück.

Man nimmt beispielsweise:

| | |
|--------------------------------------|-----------------------|
| 200 g Natriumperborat | für 1 kg Zahnpulver, |
| 600—700 ccm 10% Wasserstoffsuperoxyd | „ 1 Liter Mundwasser. |

Hexamethylentetramin:

15—20 g per kg Pasta oder Pulver.

Terpineol: Dieses Kampferderivat ist, namentlich mit Seife aa kombiniert, ein sehr energisches Desinfiziens auch für die Mundhöhle.

Man verwendet:

| |
|----------------------------------|
| 20 g für 1 kg Pasta oder Pulver, |
| 30—40 g „ 1 Liter Mundwasser. |

Was die rein antiseptische Wirkung gewisser ätherischer Öle und synthetischer Riechstoffe anlangt, die wir bereits kurz erwähnt haben, so sei hierüber noch folgendes bemerkt:

Vor allem besitzen gewisse ätherische Öle, die sehr reich an Kampferderivaten sind, eine antiseptische Wirkung, wie z. B. Eukalyptusöl, Pfefferminzöl, Spicköl, Lavendelöl, Ajowanöl (Thymolgehalt) u. a., auch Nelkenöl wirkt antiseptisch. Von antiseptisch wirkenden, isolierten Riechstoffen sind vor allem zu nennen: Menthol, Eucalyptol, Eugenol, Vanillin, Heliotropin und Cumarin. Es sei jedoch gleich bemerkt, daß die Desinfektionskraft dieser Öle resp. Riechstoffe in vielen Fällen recht problematischer Natur sein dürfte; und daß man unserer Ansicht nach von einem antiseptisch wirkenden Mundkosmetikum den Zusatz eines der vorstehend angeführten spezifischen Antiseptika verlangen sollte.

[Nachstehend geben wir noch einige Ansätze für Zahnpasten:

| Kaliumchloratpasta: | | Zahnseife: | |
|---------------------|--------|------------------------------------|-------|
| Chlorsaures Kali | 1200 g | Med. Seife pulv. | 500 g |
| Med. Seife | 400 „ | Glycerin 30° | 500 „ |
| Glycerin 30° | 1200 „ | Man schmilzt die Seife in dem Gly- | |
| Kohlensaurer Kalk | 800 „ | zerin und setzt zu: | |
| Wasser | 400 „ | Pfefferminzöl | 15 g |
| Pfefferminzöl | 35 „ | Anisöl | 5 „ |
| Nelkenöl | 7 „ | Nelkenöl | 2 „ |
| | | rot färben. | |

Zum Schlusse des Kapitels „Zahnpasten“ wollen wir noch mit einigen Worten der Sauerstoff-Zahnpasten gedenken, die in letzter Zeit häufig angepriesen werden.

Trotz aller vorgeschlagenen Methoden, um die durch feuchte Pasten, insbesondere solche mit Glyzeringehalt bedingte Zersetzung der aktiven Sauerstoff enthaltenden Lösungen und Salze zu verhindern, muß die Herstellung solcher Pasten mit Verwendung von Superoxyden als sehr fragwürdig angesehen werden, da sich auf die Dauer eine Zersetzung und damit verbundener gänzlicher Verlust

des eigentlichen Prinzipes wohl überhaupt nicht vermeiden läßt. Wir empfehlen daher von der Herstellung sauerstoffhaltiger Pasten ganz Abstand zu nehmen, was ja um so weniger als Lücke empfunden werden kann, als sich in Form trockener Zahnpulver und gut verschlossener Mundwässer die beabsichtigte Sauerstoffdesinfektion sehr gut erzielen läßt, und es steht übrigens auch dem Liebhaber von Pasten frei, sich eine solche durch Mischen von Pulver und Mundwasser „ex tempore“ zu bereiten. Ferner ist bei der Herstellung sauerstoffhaltiger Mundkosmetika im allgemeinen noch in Betracht zu ziehen, daß der aktive Sauerstoff auf gewisse Aromatika zersetzend einwirkt und diese ihren typischen Geschmack und Geruch verlieren. Dies ist beispielsweise der Fall bei Pfefferminzöl, Menthol und Zimtöl, während Anisöl, Sternanisöl, Nelkenöl und Eukalyptusöl sich ziemlich indifferent verhalten, eine Tatsache, die wohl berücksichtigt werden muß und beweist, daß zur Aromatisierung von Sauerstoff-Zahnmitteln nicht alle Aromatika verwendbar sind.

Die Zahnpulver.

Für diese sind alle im Kapitel Zahnpasten gegebenen Erläuterungen bezüglich Materialien usw. ohne weiteres anwendbar. Das Mischen und Aromatisieren derselben geschieht in geeigneten Mischmaschinen und werden diese Pulver vor dem Abfällen getrocknet und gesiebt.

Zwecks Erläuterung der Zusammensetzung der Zahnpulver lassen wir einige Vorschriften folgen:

Kampferzahnpulver:

| | |
|----------------------|-----------------|
| Kohlensaurer Kalk | 2 kg |
| Kohlensaure Magnesia | $\frac{1}{2}$ „ |
| Kieselgur | $\frac{1}{2}$ „ |
| Kampfer | 100 g |

Pfefferminzzahnpulver:

| | |
|----------------------|-----------------|
| Kohlensaurer Kalk | 2 kg |
| Kohlensaure Magnesia | $\frac{1}{2}$ „ |
| Kieselgur | $\frac{1}{2}$ „ |
| Menthol | 30 g |
| Pfefferminzöl | 10 g |
| Nelkenöl | 2 „ |
| Anisöl | 3 „ |

Kohlezahnpulver:

(Pulv. Dentifr. niger)

| | |
|------------------|-------|
| Lindenkohle | 200 g |
| Chinarinde pulv. | 100 „ |
| Pfefferminzöl | 2 „ |
| Menthol | 1 „ |

Sauerstoffzahnpulver:

| | |
|-------------------|-------|
| Kohlensaurer Kalk | 750 g |
| Seifenpulver | 100 „ |
| Natriumperborat | 150 „ |
| Kampfer, pulv. | 20 g |
| Anisöl | 5 „ |
| Nelkenöl | 2 „ |

Mundwässer

oder Zahnelixiere sind alkoholische Lösungen gewisser zur Aromatisierung geeigneter ätherischer Öle, Harze oder Balsame, oder alkoholische Auszüge entsprechender Drogen, die auch in vielen Fällen rein antiseptisch wirkende Mittel enthalten. Wir haben bereits auf den großen hygienischen Wert dieser Applikationsform der Mundkosmetika hingewiesen, begründet durch die Tatsache, daß deren Wirkung viel weitgehender und weniger lokal zum Ausdruck kommt, als dies bei den Pasten und Pulvern der Fall ist. Andererseits fehlt den Mundwässern die eigentlich mechanisch reinigende Wirkung der Pulver und Pasten, soweit eine solche nicht auch durch kräftiges Bürsten der Zähne mit dem verdünnten Mundwasser zu erreichen ist, weshalb also eine wirklich rationelle Zahnpflege die aufeinander-

folgende Anwendung von Paste oder Pulver zum Reinigen der Zähne und das Nachspülen der ganzen Mundhöhle mit Mundwasser voraussetzen dürfte. Abgesehen von Zusätzen antiseptisch wirkender Agentien dürfte auch der Alkoholgehalt der Mundwässer eine nicht zu unterschätzende desinfizierende Wirkung ausüben, ein Umstand, auf den nur kurz hingewiesen werden soll. Selbstverständlich spielt auch bei den Mundwässern die Aromatisierung eine große Rolle, da dieselben, abgesehen von der rein antiseptischen Wirkung, einen angenehm-erfrischenden Geschmack im Munde zurücklassen sollen und finden sich viele Mundwässer im Handel, deren antiseptische Wirkung oft mehr als problematischer Natur ist, die aber ihres angenehmen Geschmackes wegen gerne gebraucht werden. Es ist von rein kommerziellem Standpunkte dieser Tatsache große Aufmerksamkeit zuzuwenden und empfiehlt sich die Verwendung geschmacklich indifferenter Antiseptika für die zum täglichen Gebrauch bestimmten Mundwässer, weil es beispielsweise nur sehr schwer möglich sein dürfte, unter Verwendung von Karbolsäure oder Thymol angenehm schmeckende Mundwässer herzustellen. Andererseits ist es auch zu berücksichtigen, daß, abgesehen von pathologischen Fällen, die Verwendung stark antiseptischer oder desodorisierender Mundwässer zur täglichen Pflege der Zähne und des Mundes nicht absolut nötig ist, weil schon eine regelmäßige Spülung mit verdünnten alkoholischen Lösungen der gebräuchlichsten Aromatika, wie Pfefferminzöl, Nelkenöl, Menthol usw., ausreichend ist, die Bildung infektiöser Herde zu verhindern und so den gewünschten kosmetischen Effekt zu erzielen. Es dürfte indes bei der großen Auswahl der zur Verfügung stehenden Antiseptika nicht schwer fallen, auch geschmacklich einwandfreie, kräftig antiseptisch wirkende Mundwässer herzustellen und erwähnen wir zu diesem Zwecke, abgesehen von den nicht unbedenklichen Mitteln (Salol und) Salizylsäure, die Benzoesäure, Borsäure und das Terpeneol, die antiseptisch gut wirksam sind und den Geschmack in keiner Weise ungünstig beeinflussen.

Abgesehen von den rein antiseptischen und aromatischen Zusätzen empfiehlt sich in manchen Fällen auch ein Zusatz von Tannin oder gerbsäurehaltigen Drogen, wie z. B. Ratanhiawurzel, denen eine härtende Wirkung auf zu lockeres Zahnfleisch zugeschrieben wird; auch der Tinct. myrrhae dürfte ein wohltätiger Einfluß auf die Schleimhäute des Mundes nicht abzusprechen sein. Die Mehrzahl der Mundwässer weist eine rote Färbung auf, die durch Zusatz geeigneter Drogen oder ungeschädlicher Farbstoffe erzielt wird. Im nachstehenden geben wir eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten zu diesem Zwecke zu verwendenden Materialien:

Für 1 Liter alkohol. Mundwasser nehme man zum Rotfärben:

| | |
|---|-----------|
| Gepulv. Cochenille | 10 g |
| Tinktur von rotem Zedernholz oder rotem Sandelholz (60 : 100) | 200 ccm |
| Kinogummi | 20 g |
| Radix alcanthae | 20 „ |
| Alkannin | 5 „ |
| Rote Anilinfarbe | 0,2—0,5 g |

auch Ratanhiawurzel färbt bräunlich und wird, abgesehen von der Verwendung als gerbsäurehaltiger Zusatz auch als Färbemittel verwendet. Man nehme ca. 20 g per Liter Mundwasser.

Nachstehend geben wir eine größere Anzahl Herstellungsvorschriften für Mundwässer der verschiedensten Art.

Mundwasser nach Art des
Dr. Pierre:

| | |
|-------------------|---------|
| Nelkenöl | 1 g |
| Sternanisöl | 15 „ |
| Pfefferminz | 5 „ |
| Cochenille, pulv. | 5 „ |
| Benzoetinktur | 50 ccm |
| Alkohol 94% | 1 Liter |

Mundelixier nach Art des Dentol
(mit Karbolsäure):

| | |
|--------------------------|---------|
| Alkohol 94% | 700 ccm |
| Aq. dest. | 300 „ |
| Glyzerin 30 ^o | 100 „ |
| krist. Karbolsäure | 10 g |
| Benzoe, pulv. | 10 „ |
| Pfefferminzöl | 7 „ |
| Sternanisöl | 15 „ |
| Nelkenöl | 2 „ |
| Zitronenöl | 1 „ |
| Menthol | 2 „ |
| Cochenille, pulv. | 10 „ |

Mundwasser mit Terpeneol:

| | |
|----------------|---------|
| Alkohol 94% | 800 ccm |
| Aq. dest. | 200 „ |
| Terpeneol | 30 g |
| Seife (mediz.) | 15 „ |
| Glyzerin | 50 „ |
| Pfefferminzöl | 10 „ |
| Menthol | 2 „ |
| Nelkenöl | 1 „ |
| Anisöl | 5 „ |
| Zitronenöl | 1 „ |
| Vanillin | 1 „ |
| Benzoetinktur | 50 ccm |

Thymolmundwasser:

| | |
|---------------|---------|
| Thymol | 3 g |
| Benzoessäure | 20 „ |
| Saccharin | 0,5 „ |
| Eukalyptusöl | 5 „ |
| Pfefferminzöl | 5 „ |
| Benzoetinktur | 60 ccm |
| Alkohol 90% | 1 Liter |

Mundwasser nach Art des
Eau de Botot

(mit Drogen hergestellt):

| | |
|------------------|---------|
| Sternanisblätter | 25 g |
| Gewürznelken | 25 „ |
| chines. Zimt | 25 „ |
| Cochenille pulv. | 10 „ |
| Tannin | 5 „ |
| Perubalsam | 5 „ |
| Pfefferminzöl | 50 „ |
| Rosenöl | 1 g |
| Neroliöl | 0,5 „ |
| Alkohol 68% | 1 Liter |

Die fein gepulverten Drogen werden 8 Tage mit dem Alkohol mazeriert und unter Ausdrücken passiert. Dann gibt man die ätherischen Öle dazu und filtriert.

Mundwasser nach Art des Eau de
Botot

(mit ätherischen Ölen):

| | |
|-------------------|---------|
| Alkohol 90% | 1 Liter |
| Anisöl | 20 g |
| Nelkenöl | 5 „ |
| Zimtöl | 6 „ |
| Pfefferminzöl | 4 „ |
| Cochenille, pulv. | 10 „ |
| Tannin | 5 „ |

Formalinmundwasser:

| | |
|----------------|--------|
| Formalin | 15 g |
| Pfefferminzöl | 10 „ |
| Sternanisöl | 10 „ |
| Nelkenöl | 2 „ |
| Myrrhentinktur | 60 ccm |
| Alkohol 94% | 800 „ |
| Aq. dest. | 200 „ |

Sauerstoffmundwasser:

| | |
|----------------------|---------|
| Wasserstoffsuperoxyd | |
| 10 Vol.-% | 180 ccm |
| Alkohol 94% | 80 „ |
| Anethol | 1 g |
| Thymol | 1 „ |
| Nelkenöl | 1 „ |

Englisches Mundwasser:

| | |
|---------------|---------|
| Wintergreenöl | 10 g |
| Thymol | 2 „ |
| Benzoessäure | 20 „ |
| Eukalyptusöl | 5 „ |
| Benzoetinktur | 50 ccm |
| Alkohol 90% | 1 Liter |

Bormundwasser:

| | |
|---------------|---------|
| Borsäure | 40 g |
| Eukalyptusöl | 10 „ |
| Menthol | 3 „ |
| Thymol | 1 „ |
| Pfefferminz | 10 „ |
| Anis | 6 „ |
| Benzoetinktur | 100 ccm |
| Alkohol 94% | 1 Liter |

Nur erwähnt seien noch die Mundkosmetika in Tablettenform, die in der Hauptsache aus Na. bicarb., Borax oder Milchzucker bestehen, die mit ätherischen Ölen aromatisiert sind und auch zuweilen antiseptische Zusätze enthalten. Sie sind nach Lösung in Wasser zum Ausspülen des Mundes bestimmt.

Literatur.

- Port, Hygiene der Zähne und des Mundes. Stuttgart 1913.
 Rohrer, Zahnpulver und Mundwässer. Berlin 1910.
 Krauß, Die Pflege der Zähne und des Mundes. Ravensburg.
 Parreidt, Die Zähne und ihre Pflege. Reclam.

Kapitel 29.

Kosmetische Bäder.

Von Dr. Julian Marcuse-Bad Ebenhausen b. München.

War der ursprüngliche Begriff der Kosmetik streng genommen nur einem Teilgebiet der Pflege des Körpers zugewandt, so hat im Laufe der Zeiten derselbe eine wesentliche Erweiterung angenommen, nicht zum mindesten bedingt durch die Verbreitung der hygienischen Kenntnisse und der von ihnen beeinflussten physikalischen Heilmethoden. Damit tritt vor allem das *B a d* in jeder Form in die Reihe kosmetischer Maßnahmen und wird zu einem wesentlichen Träger derselben, und jede Einführung in Wesen und Technik kosmetischer Wassermanwendungen wird die physiologische Wirkung des Wassers auf die Haut und deren Bestandteile an vorderster Stelle und weiterhin seine Einbeziehung und Stellung zu dem uns beschäftigenden Vorwurf zu prüfen haben.

Durch die Verknüpfung des Wassers, als Urelement des Weltalls mit der Idee der Reinheit und Unbeflecktheit, wie sie bei den Ägyptern und Juden bereits nachzuweisen ist, ward dasselbe auch im Kultus der Schönheit zu einem bei allen Völkern des Altertums verbreiteten und bevorzugten Mittel. Die Antike mit ihrer lebensfrohen, harmonischen Gestaltung des Daseins, ihrem bewußten System individueller Formenausbildung übernahm mit Enthusiasmus eine Pflege des Körpers, die ihren Anschauungen und Zielen am meisten entsprechen mußte, und schuf jene Blütezeit der Bäder, die in der Geschichte der Menschheit wohl einzig dastehen dürfte. Rom besaß unter den Kaisern 856 öffentliche Bäder und 15 große Thermen, sein Wasserverbrauch betrug pro Tag etwa 750 Millionen Liter, in den kostbarsten Bauten wetteiferten die einzelnen Herrscher um den Grad der Unsterblichkeit, und Jahrhunderte noch konnten die Epigonen mit echt römischem Stolz auf die unvergänglichen Werke ihrer Cäsaren hinweisen. Das Badewesen des Altertums, welches das ganze Geflecht der Sitten und Gebräuche der klassischen Völker durchzog und eine Blüte erreichte, wie sie ihm seitdem nie mehr geworden ist, bahnte jene souveräne Pflege des Körpers an, die heute noch vorbildlich vor uns steht, und die gestützt durch die in der Neuzeit gewonnene Erkenntnis von der Wirkung des Wassers damit auch ihre wissenschaftliche Grundlage gefunden hat.

Das Wasser als Mittel zur Hautpflege.

Das Naturgesetz der steten Veränderung des Stoffes, dem alles auf Erden unterliegt, Pflanze, Tier und Mensch, es drückt seine Fußstapfen auch in die Haut ein, den scheinbar starren Panzer des menschlichen Körpers. Unaufhörlich stoßen sich oberflächliche verhornte Zellen — und diese Verhornung bewirkt zum großen

Teil die uns umgebende Luft — von ihrem Mutterboden ab und bleiben teils an der Haut haften, teils entweichen sie bei stärkeren Bewegungen aus dem Bereich des Organismus. Wer von seiner Kopfhaut mittels Kamm und Bürste die bekannten Schuppen entfernt, der hat es hierbei mit solchen abgestoßenen Epidermisschuppen zu tun; sie sammeln sich natürlich nicht bloß am Kopfe an, wo der Haarboden ein besonders günstiges Feld für ihre Entwicklung abgibt, sondern auch am ganzen Körper, und krankhafte Stadien der Epidermis zeichnen sich dadurch aus, daß der Gesamtkörper wie mit einer Kruste bedeckt erscheint. Die Haut beherbergt nun eine Reihe von Gebilden in sich, die teils ihrer selbst wegen da sind, um sie glatt und geschmeidig zu erhalten wie die Talgdrüsen, teils höhere Zwecke verfolgen wie die Schweißdrüsen, die in enger Verbindung mit der Wärmeregulierung und dem Stoffwechsel stehen, sie alle wie auch die Hautatmung an sich lassen an der Oberfläche entweder flüchtige Stoffe verdunsten oder feste ausscheiden, und je bekleideter der Körper ist, desto länger und hartnäckiger halten sich diese Gäste an der Haut auf. Schuppen, Talg, flüchtige Fettsäuren (selbst Harnstoff hat man im Schweiß nachgewiesen), Wasser und vieles andere mehr lagern sich also hier ab und müssen entfernt werden, soll nicht durch die Verstopfung der Drüsen, durch die Behinderung der Hauttätigkeit ihre Funktion herabgesetzt, ihre Farbe verändert, ihre Elastizität und Blutfülle geschwächt werden. Alle diese Erscheinungen sind rein physiologischer Natur, das heißt natürliche Vorgänge des Lebens, von Milieu, Tätigkeit und Lebensweise unbeeinflusst. Addieren wir nun hinzu die mit dem Leben eines Kulturmenschen verknüpften Einflüsse seiner Umgebung, als da sind verschlechterte Luftbedingungen bei Aufenthalt in geschlossenen Räumen, Entwicklung von Staub- und Schmutzgemengen, stärkere Anfachung der Wasserverdunstung und Schweiß-erzeugung, Ablagerung aller dieser Stoffe in unserer Kleidung und damit eine immer von neuem erfolgende Scheuerung der Haut mit diesen Schlacken, dann haben wir das Bild vor uns, das die Haut eines Menschen der gegenwärtigen Kulturperiode zeigt, Welche Bedeutung allein der Schmutz in unserem Leben hat, wie er sich wiegen läßt, dafür verfügen wir über charakteristische Zahlen: man hat in 50 kg abgelegter Wäsche eines arbeitenden Mannes allein 2 kg Schmutz gefunden. So verdichtet sich der Begriff der Hautpflege vor allem in die Forderung, gründliche Entfernung dieses schädigenden Ballastes, der nicht bloß für die Hautbeschaffenheit und Hautatmung eine Schädigung und Gefahr bedeutet, sondern der auch einen nur allzu üppigen Dungboden für die Ansiedlung von Bakterien und Pilzen, für das Keimen und Entstehen von Hautkrankheiten abgibt. Wie wird nun diese lebensnotwendige Reinigung am praktischsten und folgerichtigsten vorgenommen? Mit Wasser und jenem Material, das unsere Urväter schon kannten, die aus Ziegenmilch und Holzasche eine derartige Substanz bereiteten, nämlich Seife. Ihr wesentlicher Wert beruht auf ihrem Gehalt an fettsauren Alkalien und auf ihrer Neutralität, das heißt ihrer Reinheit und dem Fehlen von freiem Alkali oder unverseiftem Fett. Ihre reinigende Wirkung ist eine doppelte: einmal bilden die durch Vermischung mit vielem Wasser freigewordenen unlöslichen Alkalien Schaum, während das lösliche Alkalidin Schmutzbestandteile auflöst, und zweitens bringt die Seifenlösung das Hautfett in feine Verteilung (es emulgiert dasselbe, wie der technische Ausdruck lautet) und macht die Haut schlüpfrig, so daß ein leichtes Abgleiten des Schmutzes ermöglicht wird. Nun ist aber einer unterschiedslosen Anwendung der Seife um deswillen zu widerraten, als durch stete Bearbeitung der Haut mit derselben die Talgdrüsen durch Einschmelzung ihres Produktes, des Talges, funktionell geschädigt werden. Da Seife Fett emulgiert, unterliegt diesem Prozeß auch der Talg, und die Folge davon ist Sprödigkeit und

Trockenheit der Haut, dieselbe verliert mehr und mehr ihre pralle Elastizität und ihren Glanz. Daher ist Seife im Gesicht als tägliches Reinigungsmittel nur von solchen Menschen zu benutzen, die von Staub und Schmutz in hohem Maße heimgesucht werden, alle anderen kommen mit einfachen, seifenlosen Waschungen am besten fort, denn sie erhalten dadurch am ehesten die Kosmetik ihrer Haut. Wer dagegen mit Mitessern, Unreinlichkeiten oder übermäßigen Fettabsonderungen zu kämpfen hat, der muß wieder zur Seife greifen, die je nach Lage der vorliegenden Ursachen eine besonders präparierte sein wird. Dies bezieht sich nur auf das Gesicht; für die anderen Körperpartien und insbesondere für die Hände, die der Seife am meisten bedürfen, ist sie das vollkommenste Reinigungs- und Pflegemittel, denn einmal besitzen dieselben an ihrer Innenfläche überhaupt keine Talgdrüsen, und ferner sind sie durch die stete Gewöhnung an die freie Luft am kräftigsten in ihrer Hautstruktur geformt.

Körperpflege bedingt baden, der lapidare Satz: „Jedem Menschen wöchentlich mindestens ein Bad“ steht mehr wie je im Vordergrund aller Körperkultur. Dieses Bad kann ein Wannen- oder ein Brausebad sein; ersteres wirkt intensiver, letzteres besitzt als bequeme und rasch zu vollziehende Prozedur besonders bei beruflich verunreinigter Haut für das Alltagsleben praktische Vorzüge. Wie nimmt man nun warme Reinigungsbäder? Man sollte meinen, daß solch banale Fragen kaum gestellt zu werden brauchten, und doch erlebt man es tagtäglich, daß die elementarsten Begriffe der Badetechnik teils unbekannt, teils von Grund aus verkehrt ausgelegt werden. Meister im Wannenbad sind bekanntlich die Japaner, die Zahl, die Temperatur, die Dauer ihrer Bäder stellt scheinbar die höchsten Anforderungen an Kraft und Toleranz des Körpers. Und doch bekommt ihnen das wiederholte und nur durch kleine Zwischenpausen unterbrochene Aufsuchen von Wassertemperaturen von 40° R und darüber vorzüglich, so daß das heiße Bad zu einer allgemeinen Volkseinrichtung in Japan geworden ist. Ohne diese Anwendungsart etwa schablonenhaft auf unsere Verhältnisse übertragen zu wollen, e i n s leuchtet daraus hervor, richtig und methodisch angewandt kann jedwedes Bad, selbst das von vornherein am unzuträglichsten erscheinende, ohne Schaden genommen werden! Das heißt in unsere Denkungsart und in mitteleuropäische Klimaten übersetzt, warme Bäder können bis zu Temperaturen von 34 und 35° R genommen werden, wenn man einmal für genügende Kühlung des Kopfes behufs Verhütung von Blutandrang gegen das Gehirn und wenn man zweitens für eine allmählich steigende Temperaturhöhe des betreffenden Bades sorgt. Praktisch ausgeführt heißt das: Man nehme für ein Reinigungsbad Wasser in Temperaturen von 29 bis 31° R und lasse während eines durchschnittlichen Aufenthaltes von 15 Minuten im Bad nach und nach wärmeres Wasser hinzulaufen bis zu Temperaturen von 31 bis 34° je nach Bedürfnis und Geschmack. Man lege beim Besteigen des Bades sofort eine kalte Kompresse um die Stirn, die während des Aufenthaltes darin öfter gewechselt werden muß, oder aber man lasse nach japanischem Vorbild vor dem Eintritt in die Wanne seinen Kopf mit gleichgradigem Wasser, wie es das Bad enthält, begießen. Nach beendetem Aufenthalt muß unter allen Umständen, wenn nicht etwa eine trockene Packung zum Nachdunsten folgt, eine Abkühlung des Körpers vorgenommen werden, um die massenhaft an der Hautoberfläche angesammelten Blutmassen wieder zur Verteilung zu bringen, und zwar geschieht dies mittels einer nach und nach kälter werdenden Brause oder Übergießung. Man beginnt mit etwa 18° R und geht allmählich bis auf 14° in einer Dauer von 1 bis 2 Minuten herunter. Das Ankleiden soll in möglichst temperierten Räumen geschehen, nach demselben bedarf es im allgemeinen keiner

Ruhelagerung, zumal wenn die oben beschriebene Abkühlung ihren Zweck erfüllt hat.

Der Forderung „Jedem Menschen wöchentlich mindestens ein Bad“ gesellt sich als weitere hinzu „Jedem Menschen monatlich ein Schwitzbad“. Es ist diejenige Badeform, die von allen Badearten die mächtigste Einwirkung auf unseren Körper ausübt. Der gesamte Organismus wird von Grund aus und bis in die Tiefen seines Blut- und Kräftestromes aufgerüttelt, jeder Schmutz, jede Hautausscheidung, jede Hautschuppe entfernt, jede Behinderung der Hauttätigkeit behoben. Dazu kommt die unbestreitbare, auf experimentellem Wege einwandfrei nachgewiesene Wirkung des Schwitzbades auf Mikroorganismen, die in den Poren und Falten der Haut, in den behaarten Teilen des Körpers, in den Schleimhäuten der oberen Luft- und Speisewege haften. Wir besitzen mithin kein Mittel, welches den Körper nur annähernd so gründlich zu reinigen vermag, wie das Schwitzbad, keines, welches in gleicher Weise mit der Kraft eines mächtigen Desinfektionsmittels den Körper auch von den ungebetenen Gästen der modernen Kultur, den krankheitserregenden Bakterien, zu befreien imstande ist. Der Hauptrepräsentant des ursprünglichen Schwitzbades ist das römisch-irische bzw. russische Dampfbad, in Badeanstalten, Kurbädern und ähnlichen Anlagen ist es noch immer das üblichste und damit begehrteste. Das römisch-irische Bad ist ein Heißluftbad, während das russische den Typus des Dampfbades darstellt, das heißt in ersterem kommt nur heiße, trockene Luft, in letzterem heißer feuchter Dampf zur Anwendung. In unzuweckmäßiger Nachahmung der römischen Thermen hat man beide Systeme in unseren Anstaltsschwitzbädern kombiniert und treibt nun die Badenden vom Heißluftraum über die nachfolgende Abkühlungsprozedur in den Dampfraum, um ein doppeltes Schwitzen mit der Unterbrechung einer dazwischenliegenden Kaltwasserprozedur zu erzielen. Dieser Wechsel ist zu widerraten, denn er stellt an die Widerstandsfähigkeit des Organismus zu hohe Anforderungen und das häufige Unbehagen nach derartigen Schwitzkuren, das sich bis zu heftigstem Kopfschmerz, Schwächezuständen, ja selbst Ohnmachtsanfällen steigern kann, geht auf das Konto dieser Kombination zurück. Es genügt vollständig der Aufenthalt in einem dieser Räume, um den angestrebten Zweck zu erreichen, und vorzuziehen ist der Heißluftraum, da der Dampfraum nicht nur die Atmung erschwert, sondern auch durch die Undurchdringlichkeit der Luft höchst unangenehm auf die Sinnesorgane wirkt. Alle eben skizzierten Schwitzbäder aber haben einen Übelstand, das ist die Einatmung der heißen Luft, bzw. des heißen Dampfes und damit die unmittelbare Einwirkung der Hitze auf Kopf und Gehirn. Die Folgen davon sind Blutüberfüllung der Lungen wie des Kopfes, und wenn sich das auch nach einiger Zeit wieder ausgleicht, während und oft auch stundenlang nach dem Bad bleiben unangenehme Begleiterscheinungen zurück, daher sind als Schwitzprozeduren alle diejenigen vorzuziehen, die den Kopf frei, das heißt außerhalb der einwirkenden heißen Luft lassen, und das sind die elektrischen Luftbäder und die Dampfkastenbäder. In seinen prinzipiellen Voraussetzungen wie in seiner technischen Anlage entspricht das elektrische Glühlichtbad allem, was wir an Wirkung und Durchführung derartiger Maßnahmen zu fordern haben. Es läßt die in ihm aufgespeicherte Wärme im Gegensatz zum Dampf- und Kastenbad ansteigen, dadurch werden die Poren der Haut nicht auf einmal, sondern nach und nach geöffnet, und der Effekt ist ein ungleich größerer und angenehmerer: denn der Körper erhält nur stufenweise die zuströmende Hitze, er kann sich auf die erhöhte Wärmezufuhr von außen einstellen und bis zu einem gewissen Grade an dieselbe akklimatisieren. Der Kopf ist wie bei den anderen Kastenbädern außerhalb des Lichtkastens, die strahlende Wärme der Glühlampen regt die Haut-

nerven zur ergiebigsten Tätigkeit an, behindert die Tätigkeit der Haut am allerwenigsten und übt demgemäß auch auf Atmung und Zirkulation die geringsten Nebeneinflüsse aus. Dazu kommt noch, daß das Glühlichtbad auch in hygienischer Hinsicht vor allen anderen Systemen den Vorzug hat (im gemeinsamen Dampf- oder Heißbluftraum bewegt man sich in einem von Schweiß und den Ausdünstungen anderer Menschen erfüllten Milieu), so haben wir in ihm das Schwitzbad, wie es sein soll und sein muß, zu erblicken. Der Aufenthalt im Kasten dauert je nach der individuellen Reaktion 20 bis 30 Minuten, die Durchschnittstemperatur, die man erreicht, liegt zwischen 40 und 50° R. Nach dem Glühlichtbad Vollbad und Dusche.

Das Wasser als Mittel zur Abhärtung.

Die methodische Anwendung des Wassers in Form der täglichen Applikation dient in erster Reihe der Abhärtung, das heißt der Anpassung an die äußeren Lebensbedingungen, insbesondere an die klimatischen und Luftverhältnisse der Außenwelt. Die wesentlichste Funktion der Haut ist die der Wärmeregulierung, des Ausgleichs zwischen Wärmeabgabe und Wärmebildung. Da nun die Luft unserer Außenwelt kälter ist als die Bluttemperatur, gibt der Körper unaufhörlich Wärme ab, und wenn, wie dies bei sehr hohen Temperaturen der Fall ist, die Wärmeabgabe auf ein Minimum reduziert wird, treten die Schweißdrüsen in Aktion und lassen nun ihrerseits in dem verdunstenden Wasser Wärmeeinheiten frei werden. Dieser Wärmeabgabe entspricht eine stete Neubildung von Wärme, das Brennmaterial hierfür geben die eingenommenen Nahrungsstoffe her, insbesondere die Fette und Kohlehydrate, den Verbrennungsofen bilden die Gewebszellen im Verein mit dem Blute und dem eingeatmeten Sauerstoff. Den Ausgleich zwischen Wärmeabgabe und Wärmebildung, die natürliche Fürsorge, daß ein richtiges Verhältnis zwischen beiden besteht, den besorgt die Haut mit ihren Nerven. Sinkt die Außentemperatur so, daß die Gefahr besteht, es wird mehr Wärme abgegeben als zuträglich, dann kommt es auf der Bahn der Nervenendorgane zu einer Zusammenziehung der Hautgefäße, das Blut strömt in das Innere ab, die Haut wird blutleer und gibt infolgedessen weniger Wärme ab. Steigt umgekehrt die Außentemperatur so, daß eine Wärmestauung im Innern zu befürchten ist, dann öffnen wiederum die Hautnerven die von ihnen innervierten Gefäße, der Blutstrom weitet die Wandungen derselben, die Schweißdrüsen werden zu erhöhter Tätigkeit angeregt, der Körper ist entlastet. Dieses Bestreben des Organismus, sich auf die biologischen Reize einzustellen, nennt man seine Reaktion, und auf ihr allein beruht der ungestörte Ablauf der eben geschilderten Prozesse. Abhärtung ist aber nichts anderes als prompte Reaktion auf alle äußeren Reize, und wir erzielen sie durch die Gewöhnung des Körpers an kaltes Wasser, mit dessen Einwirkung auf die Haut wir nur den Weg nachahmen, den die Natur uns mit ihrem Spiel wechselnder Lufttemperaturen vorgezeichnet hat. Wenn wir nämlich Wasser von wesentlich kälterer Temperatur auf die Haut bringen, so erfolgt eine Zusammenziehung der Muskulatur der Hautgefäße, dieselben verengen sich, das Blut wird aus der Haut verdrängt, die Wärmeabgabe an die Außenluft sinkt. Trotzdem die Innentemperatur des Körpers in diesem Stadium eher gesteigert als gemindert ist, empfindet der Mensch ein der Abkühlung der Haut entsprechendes Kältegefühl. Mit einem Schlage aber ändert sich das ganze Bild, wenn der Kältereiz des Wassers überwunden ist, wenn die auf ihn folgende Reaktion eintritt, das heißt die Gefäße sich nicht nur zur Norm, sondern wahrscheinlich unter dem Einfluß einer Erregung der Hemmungsnerven über dieselbe hinaus mächtig erweitern. Jetzt tritt wohliges Wärmegefühl ein (eine allgemein bekannte Folgeerscheinung jeder Kaltwasser-

anwendung), das Blut strömt in raschem Tempo durch die mächtig erweiterten Hautgefäße, hier seine Wärme zum Teil an die kühlende Außenluft abgebend und abgekühlt zu den inneren Organen zurückkehrend. Diese Reaktion ist ein rein physiologischer Vorgang, der beim Menschen, dessen Haut gut funktioniert, dessen Zirkulationsorgane und Nerven prompt arbeiten, glatt eintritt, der jedoch bei allen denen, die an irgendeinem dieser Organe einen wenn auch noch so geringen Defekt haben, versagt und daher durch die Einwirkung von Kälte in Verbindung mit mechanischen Reizen neu erzeugt werden muß. Und da Kleidung und Kulturrichtung die ursprünglich tadellose Funktion unserer Haut wesentlich herabgesetzt haben, ist das Wasser zur Domäne von Abhärtungsbestrebungen älteren und neueren Datums geworden. Da aber Wasserkuren wie Wasseranwendungen selbst das ganze Leben hindurch fortgesetzt nur äußerst geringe Zeitspannen einnehmen (meist ja nur wenige Minuten täglich), so ist ihre Dauerwirkung auf die Regulierung von Wärmebildung und Wärmeabfluß als eine Anregung des Nervensystems zur ursprünglichen Selbsttätigkeit in biologischem Sinne anzusehen. Der Effekt hiervon wäre also ein Wiederwachrufen der erloschenen Fähigkeit der Haut und zwar in der Weise, daß selbst erhebliche Temperaturunterschiede auch ohne Änderung in der Kleidung gut vertragen werden. Dies der innere Grund der Anwendung von kaltem Wasser als Mittel zur Abhärtung.

Kritiklose Hydrotherapeuten haben nun diese dem Wasser innewohnende Fähigkeit dahin interpretiert, daß sie die kältesten Temperaturen in stürmischster Weise anwandten, das heißt in Verbindung mit intensivsten mechanischen Reizen, also sehr starkem Wasserdruck oder sehr hohem Fall, und so erstanden die Wasserfanatiker und ihre Gewaltkuren. Die Folgen davon waren das Gegenteil des zu Erstrebenden: die übermäßige Inanspruchnahme der Hautnerven und der von ihnen versorgten Gebiete sowie der im Kartell mit ihnen stehenden Innenorgane schuf statt der Anregung Erschöpfung, und nachdem die die Wasserattacken begleitenden stürmischen Erregungen abgeklungen waren, war das Bild des Zusammenbruchs des Organismus vorhanden. Und deshalb darf man nur unter genauester Berücksichtigung der Widerstandsfähigkeit eines Individuums der Abhärtung dienende Wasserkuren vornehmen und muß immer daran denken, daß der menschliche Körper von heute wesentlich anders gestaltet ist wie der von gestern, daß vor allem unsere Wirtschafts- und Lebensordnung bis zu einem gewissen Grade uns der natürlichen Schutzmittel beraubt und insbesondere die ursprüngliche Widerstandsfähigkeit gebrochen hat. „Schonung und Übung“ vor allem der gepeitschten und drangsalierten Nerven, des gequälten Gehirns, das ist für neuzeitliche Abhärtungsmaßnahmen die mit Tatsachen rechnende Devise!

Die Modellierung der Abhärtung.

Der Ausschlag der Reaktion ist das Kriterium für die Wahl der anzuwendenden Abhärtungsmaßnahmen, wo sie ausbleibt, ist äußerste Vorsicht geboten. Noch kann man einige Unterstützungsmittel heranziehen, wie vorausgehendes Frottieren der Haut, Einreibungen mit spirituösen Flüssigkeiten oder während der Prozedur kräftiges Reiben mit Hand oder grobem Tuch; verfängt auch dies nicht, dann lasse man die Finger davon, oder begnüge sich mit den gleich zu besprechenden einfachsten Abhärtungsmaßnahmen. Nie darf man eine niedrige Temperatur auf eine kalte Haut zur Anwendung bringen, nie die Zeitdauer der Prozedur durch langsames Handeln hinausdehnen; in beiden Fällen würde Frösteln entstehen, ein gefährlicher Hemmschuh des zu erstrebenden Zweckes. Abhärtungsmaßnahmen beginne man möglichst in wärmerer Jahreszeit,

um sie dann auch den Winter über fortzusetzen; wer aber aus irgendeinem Grunde gezwungen ist, sie bei kühleren Temperaturen heranzuziehen, der Sorge für eine temperierte Umgebung. Wo die Luft warm ist, darf das Wasser kalt sein, denn wir wissen ja, daß bei derartigen Luftverhältnissen die Haut blutgefüllt von ihrem natürlichen Panzer geschützt ist.

Mit dem Beginn der Abhärtung geht es wie mit dem Beginn der Erziehung des Menschen, es gibt kein Alter, das früh genug dafür wäre. Das früheste Alter spielt keine Gegenanzeige gegen vernünftige, allmählich einsetzende Abhärtungsmaßnahmen, nur die Form derselben ist von größtem Belang. Die Pflege des Neugeborenen wie des Kindes in seinen ersten Lebensjahren treten gegenüber der vorliegenden Aufgabe in den Hintergrund, die Abhärtung des Erwachsenen dagegen muß Gegenstand der Erörterung sein. Sie schließt sich folgegerecht den Maßnahmen der Jugend an; wer dieselben systematisch in der Kindheit durchgeführt hat, der tritt mit einem Maß von Widerstandskraft in das Jünglings- und Mannesalter ein, den er nur in richtiger Weise zu verwalten braucht, um Zins und Zinseszins davon zu ernten. Für die Allgemeinheit genügen auch in diesen Altersperioden in erster Reihe tägliche kalte Waschungen mit Wasser von Wasserleitungstemperatur, die man anfangs nur auf Gesicht, Brust und Arme beschränkt, um sie dann auch auf den gesamten Körper auszudehnen. Man benutzt hierzu nichts als einen Eimer Wasser, ein recht grobgewebtes Leintuch, am besten ein Frottiertuch und eventuell eine Gummibadewanne, in die man hineintritt. Dieses System paßt für die ganze Lebensdauer, insbesondere bei weniger robusten, weniger blutreichen, leicht reizbaren und nervösen Individuen beiderlei Geschlechts. Im Sommer bei sehr heißen Tagen können dann Duschen von 18—14° R in einer Dauer von 30—60 Sekunden hinzutreten, weniger als Abhärtungs- wie als Erfrischungsmaßnahmen. Eine verstärkte Abhärtungsform stellt das kalte Frühbad vor, bei dem man direkt vom Bett aus in Wasser von 20—16° R steigt und etwa eine bis zwei Minuten darin bleibt. Über allem aber steht als zweckentsprechendste Form der Abhärtung das Schwimmbad da, dessen gesundheitlicher Wert in seiner vollen Bedeutung erst dann klar wird, wenn man sich die physiologische Wirkung desselben zu deuten sucht. Das Schwimmbad wirkt thermisch auf die Temperatur und mechanisch durch den Druck des Wassers auf unseren Körper. Auf den Kältereiz des im Mittel in einer Temperatur von 18—19° R anzunehmenden Wassers reagiert die Haut zunächst durch Verengung ihrer Gefäße. Das verdrängte und in seiner Wärmeabgabe behinderte Blut staut sich in den benachbarten Muskelschichten, überwärmt diese und steigert den Stoffwechsel, das heißt die Verbrennungsstoffe in ihnen. Zu dieser Kaltwasserwirkung, welche in jedem kalten Bade auftritt, kommt beim Schwimmen die Muskelarbeit des Schwimmers hinzu. Sie facht die Verbrennungsorgane noch energischer an, so daß der andauernde Wärmeverlust durch eine mächtig gesteigerte Wärmebildung ersetzt wird. Die Energie, mit welcher sich der Körper gegen das Eindringen der Kälte verteidigt, die man Reaktionskraft nennt, ist wechselnd, sie schwankt mit der Konstitution und Disposition des Körpers, mit seiner Anpassungsfähigkeit und der Stärke und Dauer des Kältereizes. Daraus erklären sich manche bekannte Beobachtungen: blutreiche Menschen mit gesunder Konstitution und gutem Fettpolster ertragen das Schwimmen besser wie blutarme, schlecht genährte Menschen. Die Reaktionskraft, mittels deren mehr Körperwärme gebildet wird, hält bei ersteren lange noch vor, wenn sie bei letzteren bereits im Sinken ist. Deshalb vertragen nervenschwache, schlaffe Individuen das Schwimmen schlecht, ebenso wie alte Leute, deren Reaktionskraft herabgesetzt ist, doch läßt sich diese durch regelmäßige Übungen wesentlich erhöhen, eine Tatsache, die ja auf dem gesamten

Gebiete der funktionellen Anpassung wiederkehrt. Wir lernen unseren Körper sich kühleren Temperaturen anzupassen und somit die Disposition für Erkältungen zu vermindern.

Die physiologische Nachwirkung des Schwimmens besteht in einer Erweiterung der Hautgefäße, die Körperwärme steigt an, den Schwimmer überkommt das bekannte behagliche Wärmegefühl. Die Dauer des Schwimmens und Kaltbadens ist demzufolge nach der Reaktionskraft des Körpers zu bemessen. Bleibt der Körper nach jedem Schwimmbad blaß und fröstelnd, so war dessen Dauer zu lang oder der Körper ist zu schwach und kann sich der Temperatur des Wassers nicht anpassen. Das Schwimmen ist aber auch eine gymnastische Übung, Schwimmen ist Turnen im Wasser. Es ist vielleicht die vollendetste der Turnübungen, da sie alle Muskeln des Körpers in Anspruch nimmt und in staubfreier Luft ausgeführt wird. Alle Vorteile des Badenden empfindet der Schwimmer in verstärktem Maße. Zu der Kräftigung der Atmung, der Blutbewegung (denn das Herz arbeitet rascher und kraftvoller) des Nervenlebens und Stoffwechsels gewinnt er noch hinzu die allseitige Ausbildung der Muskulatur, mit ihr eine Steigerung der Blutmenge und der elastischen Kraft der Gefäße, durch Schwimmen und Tauchen aber Mut und Beherrztheit, Ausdauer und Willenskraft. So wird das Schwimmbad zu einer hygienisch-abhärtenden Prozedur ersten Ranges, zu einem körperlichen Erziehungsmittel, daß von keinem anderen übertroffen werden dürfte.

Bäder mit Zusätzen.

Die Antike wie die Renaissance, in beiden Zeitaltern war der Kultus der Schönheit Lebensbedürfnis und Sitte, verwandte zahlreiche Zusätze, um die Haut jung und elastisch zu erhalten, die Spuren des Alters wegzuwischen, den Lockreiz der Schönheit zu erhalten. Eselsmilch und Rosenöl waren die Panaceen dafür, ihrer bedienten sich die Frauen der Könige und Patrizier, Aufgüsse von Myrte und Lavendel waren in bürgerlichen Kreisen in Gebrauch, der Hang zu diesen und ähnlichen Mitteln war ein allgemeiner. Die Neuzeit hat mit diesen kostspieligen Modeartikeln aufgeräumt, ihre problematische Wirkung, die in keinem Verhältnis steht zu dem Geldeswert, den sie bedingen, ist die Ursache hiervon. Nur einiges Wenige ist geblieben und auch dies mehr von der Volksmedizin als Überbleibsel früherer Anschauungen getragen, wie wissenschaftlich begründet und erhärtet. Die folgenden Darlegungen sollen das Gebiet der Zusatzbäder umgrenzen und aus dieser oft mehr der Tradition wie ihrem inneren Wert nach behandelten Materie dasjenige herauschälen, was wissenschaftlich erforscht ist und methodisch zur Anwendung kommt.

Reizmildernde Bäder.

Als einfache Zusätze zu stark kalkhaltigem Wasser, das hautreizend wirkt, Trockenheit erzeugt und mit einem Abschilfern der oberen Epidermisschichten leichtes Wundsein mit Rauigkeitsempfindungen veranlaßt, gelten Soda und Kleie. Ersteres, dessen Mengebestimmung mehr dem Gefühl wie exakten Angaben überlassen bleibt, ist in der Praxis von der Kleie fast ganz verdrängt worden. $\frac{1}{2}$ —2 kg Weizenkleie werden in einem Leinwandbeutel in etwa 5 l Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, der Absud dem Bade zugesetzt, der Beutel bleibt in der Badeflüssigkeit, um die wirksamen Bestandteile bis zum letzten Rest zu extrahieren. Alle aromatischen Zusätze werden ebenfalls in dieser Form beigelegt. Verwendet man die teure Mandelkleie statt der einfachen, so genügt der direkte Zusatz ohne

vorherige Beutelabkochung, da dieselbe infolge ihrer Präparation sich unmittelbar in warmem Wasser auflöst.

Zu den eben erwähnten aromatischen Zusätzen gehört an erster Stelle die Kamille. Kamillenbäder und Kamillenumschläge sind seit alten Zeiten gebräuchlich, man hat ihnen von jeher Wirkungen beigemessen, die sie in diesem umfassenden Sinne wohl nie besessen haben, allein da die Volksmedizin, die ja in erster Reihe auf die Anwendung von Kräutern Bedacht nahm, in ihrer unkritischen verallgemeinernden Anschauung sie populär machte, haben sich die ursprünglichen Vorstellungen ihrer Heilkraft bis heute erhalten. Alle Kräuterbäder wirken als Reizmittel auf die Hautnerven und damit reflektorisch auf den ganzen Organismus. Es kommt also zu einer allgemeinen Anregung der Haut- und Gefäßtätigkeit und damit zu einem subjektiven Wohlbefinden, das sich in gesteigerter Frische, leichter Atmung und erhöhter Leistungsfähigkeit, wenigstens vorübergehend, geltend macht. Außer Kamillen verwendet man für diese Zwecke die besonders vom Pfarrer Kneipp eingeführten Heublumen, das sind die getrockneten Blüten und Samen der gewöhnlichen Gräser oder das Tausenblätterkraut oder schließlich Mischungen von Kamillen, Kalmus, Pfefferminze, Salbei, Schafgarbe und ähnlichem. Man brüht $\frac{1}{2}$ —1 kg Kamillen oder 1 kg Heublumen oder 250—500 g der Mischung in einem Säckchen mit 4 l kochendem Wasser ab und drückt sie aus. Das Sekret wird dem Bade zugesetzt, das Säckchen wie oben beigegeben. In diese Kategorie gehört schließlich noch das Fichtennadelbad, das von allen aromatischen Bädern wohl am meisten Anwendung findet, einmal weil dessen Herstellung durch die moderne Chemie wesentlich erleichtert ist, und fernerhin weil die in ihm vertretenen Bestandteile ätherischer Öle den, soweit überhaupt vorhanden, größtmöglichen Nutzeffekt besitzen. Die Fichten- und Kiefernadelbäder hat man ursprünglich in der Weise bereitet, daß man dem Badewasser ein aus den Trieben der Kiefern und Fichten hergestelltes Destillat oder eine Abkochung der Nadeln, in welchem Harze und organische Säuren vorherrschen, zusetzte. Nachdem aber die Darstellung der wirksamen Substanzen auf fabrikmäßigem Wege erfolgte, bedient man sich in der Gegenwart fast ausschließlich dieser Präparate, von denen die bekanntesten das Latschenkieferöl (vom reinen Extrakt etwa 1 Teelöffel auf ein Bad), das spirituöse oder wäßrige Fichtennadelextrakt (etwa $\frac{1}{2}$ kg auf ein Bad), das Fluinol (in wäßriger oder pulverisierter Form), das Fluinosal, die Silvanapräparate und andere mehr sind.

Eine Abart der einfachen Fichtennadelbäder sind die Lohtanninbäder, deren Zusatz in einer aus Fichten- und Eichenrinde hergestellten Lohbrühe besteht. Der Badeextrakt — er wird in einer Menge von 5 kg zugesetzt — ist eine braune sirupartige Masse, der aus der Auskochung von ca. 70 kg Lohe gewonnen ist. Die Bäder werden in einer Temperatur von 34—37° C und einer Dauer von 20—30 Minuten gegeben, jedoch meist in Verbindung mit hydroelektrischen Bädern.

Hautreizende Bäder.

In der Skala der hautreizenden Prozeduren in Form der Zusatzbäder kommen wir weiterhin zu den Sol-, Senfmehl- und Moorbädern. Solbäder haben in der Heilkunde von jeher schon dadurch die weiteste Anwendung gefunden, als wir über eine große Reihe natürlicher Solquellen verfügen, die in ihrem Zusammenwirken von Klima, Freiluftkuren und spezifischer Badewirkung anerkannte Heilresultate aufzuweisen hatten. Auch hier wird man wie überall, wo es sich um natürliche Wirkungen handelt, den Aufenthalt an der Quelle allen Nachahmungen und Nachbildungen vorziehen und nur dort, wo dies aus irgendwelchen Gründen

unmöglich ist, zu Surrogaten greifen. Da Solbäder vor allem auch beim kindlichen Organismus in zahlreichen Fällen von allgemeiner Schwäche, krankhaften Veränderungen der Konstitution, pathologischen Ausscheidungen und Ablagerungen angewandt werden, ist ihr Hausgebrauch häufiger wie der fast aller anderen künstlichen Bäder. Solbäder sollen so kräftig und so oft als möglich — selbstverständlich letzteres abhängig von dem Grad der Toleranz des Badenden — genommen werden. Am besten morgens, etwa eine Stunde nach dem Frühstück. Nüchtern werden sie im allgemeinen schlecht vertragen und rufen unangenehme Erscheinungen im Blutkreislauf hervor, ebenso verbieten sie sich bei vollem Magen. Die Stärke der Solbäder, ihr Gehalt an Chloriden richtet sich nach dem Kräftezustand und der Erregbarkeit des Badenden. Durchschnittlich gibt man Kindern von 1 Jahre $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ %, Kindern von 2—4 Jahren und sehr schwächlichen Erwachsenen 1—2 %, Kindern von 5—10 Jahren 1—4 %, schlaffen älteren Kindern und Erwachsenen 2—6 % Solbäder. Man bezeichnet das Verhältnis von 0,5—2 % als schwach, von 2—4 % als mittel, von 4—6 % als stark. Man fängt im allgemeinen mit sehr schwachen Bädern an und geht nach und nach zu stärkeren über. Die Temperatur richtet sich in erster Linie nach dem Individuum, bei Blutarmen gibt man 35—34° C, sonst 32—33°, bei kräftigeren Personen, die den Wärmeverlust rasch ersetzen 30—31°, mit zunehmender Stärke der Sole kann man die Temperatur innerhalb dieser Grenzen erniedrigen. Die Dauer des Bades richtet sich ebenfalls nach der individuellen Konstitution. Auch hier ist allmähliches Vorgehen und Gewöhnung das Zweckmäßigste, man beginnt meistens mit 5—10 Minuten, steigt bis zu 20 und 30 Minuten. Die kürzeren Bäder dienen mehr zur Anregung des Stoffwechsels, die längeren und wärmeren zur Resorption und Aufsaugung. Die Badefolge ist entweder einen um den anderen Tag oder täglich mit Aussetzen eines Tages nach dem dritten Bade.

Die Quantität des hinzuzusetzenden Salzes richtet sich nach der dem jeweiligen Falle anzupassenden Konzentration. Um zu bestimmen, wie viel Kilo Badesalz man zu einem beliebig starken Bade zusetzen hat, multipliziert man die Anzahl der Liter, die die betreffende Wanne hält, mit der erforderlichen Prozentzahl und dividiert durch 100. Wenn man z. B. ein 3 % Bad in einer 350 l fassenden Wanne herstellen will, hat man $\frac{350,3}{100} = 10,5$ Kilo Badesalz nötig. Will man Mutter-

lauge zusetzen, so rechnet man auf jedes Kilo Salz die 3fache Menge einer etwa 30 % igen Mutterlauge. Man nimmt Kochsalz oder das bedeutend billigere Staßfurter Salz, Kreuznacher Salz, Seesalz, Halleiner Mutterlaugensalz oder eine andere Mutterlauge.

Senfmehlbäder werden als Vollbäder nur äußerst selten — hauptsächlich bei gefahrdrohenden Zuständen von Lungenentzündung der Kinder —, als Teilbäder und zwar hauptsächlich als Arm- und Fußbad häufiger zur Anwendung gezogen und zwar überall da, wo man eine starke Ableitung des Blutstromes von den inneren Organen nach außen erzielen will. Das Senfbad wird in der Weise hergerichtet, daß 250 g Senfmehl mit kaltem Wasser am Boden der Wanne gerührt werden und dann das warme Badewasser hinzugefügt wird. Um eine Reizung der Schleimhäute der Nase und der Augen zu verhüten, wird die Badewanne bis zum Hals des Badenden mit einem Tuch bedeckt. Zu den lokalen Bädern nimmt man 50—100 g Senfmehl. Als Ersatz dient der Senfspiritus, ca. 200 g auf ein Vollbad, ca. 50—100 g auf ein Teilbad.

Als letztes der an dieser Stelle zu erwähnenden Hautanregungs- und Aufsaugungsmittel kommen die Moorbäder in Betracht. Moor entsteht dadurch,

daß Torferde längere Zeit hindurch den Einwirkungen eines Mineralwassers ausgesetzt wird. Die gegrabene Erde muß durch Witterungseinflüsse zersetzt werden, denn nur auf diese Weise werden die unlöslichen Bestandteile des Mineralmoors in lösliche umgewandelt. Der Moor wird in einer Mühle fein gemahlen, wobei die gröberen Wurzelstücke zu entfernen sind. Dann gießt man Mineralwasser zu und erhitzt den Brei auf die gewünschte Temperatur; dadurch erzielt man einen Brei der ein spezifisches Gewicht von 1,2—1,3 hat. Je nach der Konsistenz unterscheidet man dünne, mäßig dicke und dicke Moorbäder. Ihre Wirkung beruht auf der Schwebbeweglichkeit des Moores und seiner im Vergleich zu der des Wassers geringeren Wärmekapazität. Als Ersatz des an Ort und Stelle der Gewinnung zu gebrauchenden Moores hat Mattoni in Karlsbad das Eisenmoorsalz und die Eisenmoorlauge in fertigen Packungen eingeführt, man braucht 1 Kilo bzw. 1 Flasche der sich leicht in warmem Wasser lösenden Präparate für ein Vollbad. Als in Deutschland speziell heimisches Moor kommt die Aiblinger Moorerde und zwar als Moorsan in Betracht.

Eine noch verstärkte Moorwirkung ruht in der Verwendung des Fango. Der aus kleinen Seen bei Battaglia in Oberitalien ausgehobene Mineralschlamm¹⁾, der in Italien Fango heißt, stellt eine weiche, schwarzbraune, zähe und doch schmiegsame geruchlose Masse dar. Infolge seiner physikalischen Eigenschaften, die in großer Plastizität und schlechter Wärmeleitung bestehen, kann man Körperteile bis 1½ Stunden lang einer Temperatur von 45° C aussetzen. Um dem Schlamm die notwendige Wärme zu geben, wird er in kupferne Kessel gefüllt, die ihrerseits in ein durch Heizschlangen dauernd auf einer Temperatur von 90° C erhaltenes Wasserbad gestellt sind. Die Masse muß alle 3—5 Minuten ordentlich durcheinander gemischt werden, bis die gewünschte Temperatur in allen Schichten gleichmäßig erreicht ist. Fango wendet man vornehmlich als Packungen und lokale Bäder an.

Haben wir es bisher mit stofflichen Zusätzen zu tun gehabt, welche dem Badewasser einverleibt wurden und als Lösungen bestimmte Wirkungen hervorriefen, so treten uns nun als Repräsentanten der gasförmigen Bäder die kohlenensäure- und sauerstoffhaltigen gegenüber. Im kohlenensäurereichen Bade bedeckt sich der Körper zunächst mit unzähligen Gasbläschen, welche unter Prickeln und Stechen mit zunehmendem Wärmegefühl und nach längerer Einwirkung eine deutliche Rötung der Haut veranlassen. Aus übereinstimmenden wissenschaftlichen Untersuchungen, die abgeschlossen sind, wissen wir, daß diese Erscheinung als thermischer Reiz anzusehen ist, der eine Erweiterung der Hautgefäße erzeugt und damit die Innentemperatur des Körpers herabsetzt. Mit diesen physiologisch nachweisbaren Folgezuständen ist das Anwendungsgebiet der Kohlensäurebäder ein außerordentlich weites, die natürlichen CO₂-Bäder, ich erinnere nur an Nauheim, Oeynhausen, St. Moritz, und andere stehen im Vordergrund aller balneotherapeutischen Maßnahmen. Auch hier ist der Nutzeffekt gegenüber den künstlichen Kohlensäurebädern ein ungleich höherer, nichtsdestoweniger ist die Anwendung der letzteren aus ökonomischen und wirtschaftlichen Gründen eine sehr verbreitete. Zur annähernden Wirkung mit den natürlichen müssen die künstlichen die Kohlensäure in ähnlicher Weise abgeben wie diese, das heißt möglichst feinerlig und nicht großblasig. Der Körper muß in einem solchen Bade dicht von feinen Kohlensäurebläschen bedeckt sein. Die beste Art der Herstellungsweise ist die mittels Mischapparaten, bei denen flüssige, komprimierte Kohlensäure direkt dem Badewasser zugeführt wird. Die hierfür erforderlichen ziemlich kostspieligen Apparate kommen

¹⁾ Außer Battaglia ist Pistgan in Ungarn das bekannteste Schlammbad.

nur für Anstalten und ähnliche Institute in Frage. Repräsentant dieser ist der nach dem System Fischer & Kiefer konstruierte Apparat, bei dem das CO_2 -haltige Wasser außerhalb der Wanne in einem eigens dafür eingerichteten Kessel durch Mischung bereitet und dann erst in die Wanne eingelassen wird. Im privaten Haushalt wird man zu den Methoden greifen, welche die Kohlensäure im Bad selbst entwickeln. Es kommen hierfür zwei Verfahren in Betracht, das ältere, die Kohlensäure aus einem kohlensauren Salze durch Einwirkung einer starken Säure herzustellen — in der Handhabung etwas unbequem — und das neuere, die Kohlensäure durch Umsetzung zweier saurer Salze (gewöhnlich Natr. bicarb. und Natr. bisulfur.) in Freiheit zu setzen. Da Natr. bicarb. und Salzsäure sich einem in Verhältnis von 86:36,5 i. e. 100:42 verbinden und die zu Bädern verwendete rohe Salzsäure 30—35% ist, so ergibt sich die einfache Vorschrift, auf 1 Gewichtsteil Natr. bicarb. etwa $1\frac{1}{2}$ Gewichtsteile roher Salzsäure zu verwenden. Bedient man sich dieser ursprünglichen, aber technisch durch die Herstellung der gleich zu besprechenden neueren Verfahren längst überholten Anwendungsform, so muß man, um eine möglichst gleichmäßige Entwicklung der Kohlensäure durch längere Zeit zu erzielen, folgendes tun: Man löst das Natr. bicarb. im Bad und gibt dann die Salzsäure in der Weise zu, daß man eine mit Säure gefüllte Brunnenflasche unter den Wasserspiegel taucht und nun langsam im Verlauf von etwa 5—10 Minuten ausfließen läßt. Man führt während dieser Zeit, ohne das Wasser mehr als nötig zu bewegen, die Flasche unter der ganzen Oberfläche her. Innerhalb 5—10 Minuten ist aus der Flasche dann gewöhnlich die Säure hinaus- und entsprechende Mengen Badewasser hineingeflossen. Zweckmäßig ist es, nicht einfach rohe Salzsäure hineinzugießen, sondern dieselbe vorher mit 2 Teilen Wasser zu verdünnen.

Nun hat die chemische und technische Industrie außer diesem die Voraussetzungen der Kohlensäureentwicklung zwar durchaus erfüllenden, aber primitivem Verfahren eine ganze Reihe von Herstellungsmöglichkeiten geschaffen, deren bekannteste und zweckdienlichste Typen folgende sind: Einmal als Apparatverwendung der von Fischer & Kiefer den natürlichen Kohlensäurebädern am nächsten kommend, aber nur, wie schon oben erwähnt, für größere Betriebe geeignet, sowie der Heberschlauch von Quaglio, mittels dessen die verdünnte Salzsäure in das bereits mit Natr. bicarb. versetzte Bad geleitet wird.

Alle übrigen Methoden bedienen sich der fertigen Zusammenstellung der für das Bad erforderlichen Ingredientien, so die Packungen von Sandow in Hamburg, von Kopp & Joseph in Berlin, von Elb in Dresden und andere mehr. Es liegt ihnen sämtlich das Prinzip zugrunde, die Kohlensäure aus getrennten Packungen von Natr. bicarb. und Mineralsäure auf chemischem Wege entwickeln zu lassen.

Kohlensäurebäder sind für Kranke wie Gesunde im allgemeinen sehr angenehm. Der mechanische Reiz der anprallenden und sich ansetzenden Bläschen und die hierdurch bedingte Erweiterung der Hautgefäße ruft ein subjektives Wärmegefühl, ein Prickeln hervor, wodurch kühlere Temperaturen ohne Frostgefühl ertragen werden.

Den Kohlensäurebädern in Wesen und Methodik stehen nahe die Sauerstoffbäder, bei denen an Stelle von CO_2 Sauerstoff verwendet wird, deren Herstellungsweise in gleicher Form, das heißt also mit Benutzung fertiger Packungen, sich vollzieht, und die ebenfalls durch Ansammlung von Sauerstoffbläschen an der Haut einen prickelnden Reiz und dadurch weiter fortgeleitete Wirkungen auf Stoffwechsel, Atmung und Herztätigkeit auslösen. Die gebräuchlichsten Präparate hierzu werden außer den bereits genannten Firmen Kopp & Joseph und Max Elb von Bergmann in Dresden unter der Marke Li-il vertrieben.

Verschiedene medizinische Bäder.

Handelte es sich bisher meist um Zusätze mehr oder minder indifferenten Art, so sind die noch kurz zu besprechenden Schwefel- und Teerbäder durchaus spezifischer Natur und daher nur in ganz bestimmten Krankheitsfällen anwendbar. Künstliche Schwefelbäder werden durch Zusatz von 100—150—200 g Kalium sulfuratum hergestellt, für Kinderbäder genügen 15—25 g. Ein gutes Ersatzmittel für Schwefelleber ist das Thiopinol (Matzka), das in 150,0 g Flaschen, die für ein Bad genügen, käuflich ist. Es hat durch den Fichtennadelzusatz einen angenehmen Geruch und greift durch die besondere Präparation Zinkwannen wenig oder gar nicht an. Um die Reizwirkung des Schwefels zu lindern, setzt man am besten dem Bade 3—5 Pfund, dem Kinderbade 1—2 Pfund Weizenkleie zu.

Teerbäder, deren Indikationsgebiet vornehmlich chronische Hautkrankheiten waren, sind mehr und mehr verlassen worden, da die Teerapplikation mittels Salben und Tinkturen von der modernen Dermatologie wegen ihrer einfacheren ebenso wirksamen und weniger irritierenden Anwendung bevorzugt wird. Im Gebrauch sind nur noch Teerseifenhandbäder, da sie eine relativ milde Teerwirkung gestatten.

Die Vollständigkeit dieses Gesamtabschnittes verlangt noch die Erwähnung einer Maßnahme, die in der Kosmetik des Gesichts eine souveräne Rolle spielt, das ist das Gesichtsdampfbad, das nicht nur bei allen Arten der Hautunreinlichkeit, sondern auch bei vorzeitiger Runzelbildung mit Massage seine Anwendung findet. Die einfachste Methode ist die, daß man das Gesicht über einer mit kochendem Wasser gefüllten Schüssel halten und Kopf wie Schüssel durch ein Tuch von der Außenluft absperrern läßt. Bei dieser einfachsten Applikation heißen Wasserdampfes findet die gewünschte Wirkung, nämlich Erweiterung der Hautgefäße, Eröffnung der Drüsenmündungen und Sekretionssteigerung am ausgiebigsten statt. Dem gleichen Zweck dienende Gesichtsdampfapparate, wie sie in Anstalten und von Koiffeuren benutzt werden, sind in der Anwendung eleganter, im Effekt aber mehr oder weniger unzuverlässiger.

Kapitel 30.

Chemisch-kosmetische Technologie.

Von Dr. F. Winter-Wien.

Mit 13 Abbildungen.

Die sachgemäße Ausführung der Arbeiten im kosmetischen Laboratorium zwecks Erzeugung wirklich einwandfreier kosmetischer Mittel erfordert außer der nötigen chemischen Vorbildung allgemeiner Art auch eine genaue Kenntnis der Eigenschaften der zu verwendenden Rohmaterialien sowie ausgedehnte Kenntnisse ganz spezieller Natur, die es ermöglichen, die unerläßliche wissenschaftliche Vorbildung auf diesem Spezialgebiete auch nutzbringend zu verwerten.

Wenn es auch nicht zu leugnen ist, daß sich in der praktischen Kosmetik in vielen Fällen die strenge Methodik wissenschaftlichen Denkens oft weniger nützlich erweist, als eine gesunde Initiative und Ingeniosität von seiten des Praktikers, so soll damit aber nicht gesagt sein, daß diesen letzteren, rein individuellen Fähigkeiten empirischer Natur eine so überwiegende Bedeutung zukommt, daß dieselben jedes methodisch-wissenschaftliche Denken überflüssig machen.

Sicherlich ist nur auf Grund einer gediegenen chemisch-wissenschaftlichen Vorbildung ein wirklich zielvolles, überlegtes Arbeiten möglich, an dessen praktischem Ergebnis allerdings, was hervorgehoben werden soll, gewisse rein intellektuelle Fähigkeiten und individuelle Veranlagung in ganz hervorragendem Maße beteiligt sein können.

Tatsache ist es jedenfalls, daß, in allerdings vereinzelteren Fällen, praktische erfahrene Empiriker mit nur oberflächlicher wissenschaftlicher Bildung ganz Hervorragendes zu leisten imstande sind, wo oftmals Fachleute mit wirklich gediegenen wissenschaftlichen Kenntnissen, denen die nötige Routine in der kosmetischen Manipulationstechnik und gewisse andere unerläßliche Spezialkenntnisse fehlen, völlig versagen.

Aus diesem Beispiel erhellt ohne weiteres die große Bedeutung der praktischen Erfahrung, der manuellen Geschicklichkeit und der individuellen Veranlagung für die Herstellung kosmetischer Mittel, es beweist auch, daß rein theoretische, wissenschaftliche Kenntnisse nicht die manuelle Routine und die hierdurch allein zu erwerbende praktische Kenntnis der Rohmaterialien zu ersetzen vermögen.

Den Tendenzen des vorliegenden Werkes entsprechend, soll also der Zweck vorliegender Abhandlung der sein, den wissenschaftlich gebildeten Kosmetiker in das Wesen der Herstellung kosmetischer Mittel einzuführen und ihn mit der Eigenart

vieler Kosmetika bekannt zu machen, um eine möglichst rationelle Herstellung derselben, von allen Gesichtspunkten aus, zu ermöglichen, es soll also speziell die chemische Technologie der Kosmetika, auf streng wissenschaftlicher Grundlage behandelt, dem chemisch vorgebildeten praktischen Kosmetiker die spezielle Anwendung der wissenschaftlichen Kenntnisse auf das Spezialgebiet der Herstellung kosmetischer Mittel vor Augen führen.

Dagegen soll in gewissen anderen Kapiteln dieses Werkes das rein wissenschaftliche Moment mehr in den Hintergrund treten, um anderen mehr empirischer Natur Platz zu machen, auf deren Wichtigkeit wir soeben hingewiesen haben, bzw. durch Hinweise anzudeuten, wo solche in die Wagschale fallen dürften, um die Eigenart des kosmetischen Präparates bei deren Herstellung gebührend zu berücksichtigen, so daß also in jeder Beziehung mit Verständnis gearbeitet werden kann. Wir hoffen so vielleicht dazu beigetragen zu haben, jene öfters beobachtete Inferiorität des wissenschaftlichen Kosmetikers, die in bezug auf die Herstellung auch kommerziell in jeder Weise einwandfreier kosmetischer Artikel dem erfahrenen Empiriker gegenüber besteht, zu beseitigen, soweit diese Inferiorität auf mangelnder Kenntnis der Methoden der speziellen Manipulationstechnik, der Rohmaterialkunde und gewisser Eigenarten der Kosmetika resp. deren Verwendungszweckes beruht. Andererseits kann sich natürlich die sich aus einem Mangel an praktischer Gewandtheit ergebende Inferiorität des angehenden Kosmetikers, nur durch fleißige praktische Betätigung auf diesem Spezialgebiete beheben lassen, wozu, wie wir glauben, aber die Vertiefung in die Eigenart der Kosmetika, durch genaue Kenntnis der speziellen Methoden ihrer Herstellung, ganz erheblich beitragen dürfte.

Unzweifelhaft wird alsdann der wissenschaftlich vorgebildete Kosmetiker, der die praktischen Methoden der angewendeten kosmetischen Chemie und Manipulationstechnik vollkommen beherrscht, über die nötige praktische Erfahrung, Initiative und Geschicklichkeit verfügt und der Eigenart der kosmetischen Mittel Rechnung zu tragen versteht, in ungleich hervorragenderer Weise befähigt sein, wirklich erstklassige kosmetische Mittel zu erzeugen, als der Empiriker, der, trotz aller Geschicklichkeit und praktischen Erfahrung, wohl mehr oder minder in allen jenen Fällen versagen wird, wo es sich um die wirklich zweckmäßige Zusammensetzung solcher Kosmetika handelt, deren Wirkung auf wissenschaftlich einwandfrei erprobten Bestandteilen komplizierterer Art beruht, Mittel, deren Herstellung das Ideal verkörpert, nach dem zu streben nur allein der wissenschaftlich gebildete Kosmetiker berufen ist.

Während nun, wie erwähnt, das rein wissenschaftliche Moment hervorragenden Einfluß auf die Herstellung kosmetischer Mittel ausüben kann, bietet uns die chemische Theorie so gut wie gar keinen Anhaltspunkt in der eigentlichen Parfümerie, wo es sich lediglich um die Komposition von Wohlgerüchen handelt.

So unsterbliche Verdienste sich auch die organisch-synthetische Chemie, an der Erzeugung resp. Reindarstellung von Rohmaterialien der Kosmetik, insbesondere der künstlichen Riechstoffe, erworben hat, so versagt doch jede Theorie in der Zusammensetzung der Wohlgerüche, mit Ausnahme der Klassifizierung ganz bestimmter Gerüche, abhängig von der chemischen Konstitution¹⁾, vor allem gewisser Ester und Aldehyde.

Rein parfümerie-technisch genommen, ist aber jede Theorie, chemischer oder anderer Art, rein illusorisch und nur gewisse Fähigkeiten subjektiver Art, die

¹⁾ Vgl. hierzu das Kapitel: „Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Geruch“.

manuelle Geschicklichkeit, der ausgebildete Geruchssinn und das künstlerische Empfinden des Praktikers maßgebend.

Wir weisen hier nur kurz auf diese Tatsache hin und kommen später noch ausführlicher darauf zurück, jedenfalls aber beeinträchtigt diese Ausnahme wohl in keiner Weise die große Wichtigkeit der wissenschaftlichen Methodik in der Allgemeinheit der kosmetischen Praxis, und wir haben eine solche auch unserer Abhandlung über die chemische Technologie der Kosmetika zugrunde gelegt.

Während die allgemeine Technologie jene Methoden umfaßt, die sich auf die allgemein übliche Form beziehen, in der die kosmetischen Spezialitäten hergestellt werden können, ist es der speziellen Technologie vorbehalten, die eigentlichen Fabrikationsmethoden der einzelnen Sorten der Kosmetika eingehend zu erläutern, soweit dies der beschränkte Raum nachfolgender Abhandlung gestattet.

Allgemeine chemische Technologie der Kosmetika.

Die Form der kosmetischen Mittel, in welcher diese im Handel anzutreffen sind, richtet sich entweder nach dem Anwendungszweck dieser Präparate oder nach dem Geschmack der Konsumenten, vor allem maßgebend sind indes natürlich gewisse chemische oder physikalische Eigenheiten, des zur Verwendung gelangenden Rohmaterials, die auf alle Fälle in weitgehendstem Maße berücksichtigt werden müssen.

Die zur Herstellung dieser Elementarformen in Betracht kommenden chemischen Theorien resp. Arbeitsmethoden sind in der weitaus größten Mehrzahl der Fälle allgemein anwendbar auf alle Kosmetika, die sich für die betreffende Form überhaupt eignen, es ist also deren engere Differenzierung, wie sie im speziellen Teile der Chemischen Technologie durchgeführt wurde, zunächst für die fundamentalen Methoden der Formgebung belanglos, soweit nicht die Inkomptabilität gewisser Materialien, die den kosmetischen Charakter des Präparates bedingen, mit den Bestandteilen des eigentlichen Grundkörpers oder untereinander in Frage kommt.

Aus diesem Grunde sollen also die kosmetischen Mittel im allgemeinen Teile der Chemischen Technologie zunächst ohne Rücksicht auf ihren Verwendungszweck behandelt werden, und kommen wir nunmehr zur Besprechung der hauptsächlichsten Elementarformen, in welchen die kosmetischen Mittel hergestellt werden können und bemerken wir zur Einteilung noch folgendes:

In vielen Fällen stellt der Körper der Kosmetika nur ein Vehikel dar, dazu bestimmt, das eigentliche kosmetisch wirksame Spezifikum aufzunehmen und dasselbe in Lösung resp. möglichst feiner Verteilung zu halten, um so die eigentliche Applikation und Wirksamkeit des Kosmetikums zu erleichtern.

Andererseits stellt aber in vielen Fällen auch der Körper als solcher schon das wirksame kosmetische Prinzip dar, dessen Effekt in Gänze oder doch im wesentlichen von der Eigenart der Beschaffenheit des Körpers abhängt oder aber durch Zusammenwirken gewisser Bestandteile des Körpers und gewisser diesem einzuverleibender kosmetischer Spezifika bedingt resp. gefördert wird.

Eine genaue Differenzierung zwischen der kosmetisch wirksamen Substanz und dem rein mechanisch wirkenden Vehikel läßt sich aus diesem Grunde nur in vereinzelten Fällen einwandfrei durchführen, in der Mehrzahl der Fälle kommt beiden eine gegenseitige Komplementärwirkung zu, indem der gewünschte kosmetische Effekt nur durch Zusammenwirkung von Zusatz und Körpermasse resp. Vehikel erzielt werden kann.

Lösungen.

Viele kosmetische Mittel sind einfache alkoholische oder wäßrige Lösungen bestimmter Substanzen, denen ein entsprechender kosmetischer Effekt zukommt.

a) Alkoholische Lösungen.

Die aus der Pharmakopoe übernommene Bezeichnung „Tinctura“ für alkoholische Lösungen aller Art empfehlen wir nicht als allgemein gültig in die praktische Kosmetik aufzunehmen, sondern vielmehr einen Unterschied zu machen zwischen Tinktur und Solution nach folgender Definition:

Tinkturen sind solche alkoholische Lösungen, die durch Ausziehen einer Droge oder eines beliebigen anderen in Alkohol nur teilweise löslichen Körpers mit Alkohol erhalten wurden, so daß also die alkoholische Lösung nur das wirksame Prinzip dieses Körpers enthält, während in allen Fällen ein mehr oder minder erheblicher Rückstand verbleibt, der nicht nur etwa auf mechanische Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Solutionen sind alkoholische Lösungen eines in Alkohol zur Gänze löslichen Körpers, so daß also bei dieser Operation, außer mechanischen Verunreinigungen, kein nennenswerter Rückstand verbleibt.

Es ist dabei ganz gleichgültig, ob diese Lösungen auf kaltem Wege oder durch Erhitzen bereitet wurden, keinesfalls glauben wir die Bezeichnung „Infusion“, wie solche z. B. allgemein für alkoholische Auszüge aus Blumenpomaden in der Parfümerie gebräuchlich ist, befürworten zu können, denn die Pomadenauswaschungen sind im Sinne ihrer Bereitungsart ausgesprochene Tinkturen oder alkoholische Extrakte, während analoge alkoholische Flüssigkeiten, die durch einfaches Auflösen der isolierten „Essences absolues“ erhalten wurden, als einfache Solutionen anzusprechen wären.

Was also eine jedenfalls wünschenswerte Differenzierung der Pomadenauszüge als solche anlangt, so empfehlen wir speziell für diese die französische Bezeichnung „Extraits“ zu wählen, während für die Lösung der „Essences absolues“ die Bezeichnung Solution beibehalten werden könnte.

Als Beispiel für die nach obiger Definition ermöglichte genau differenzierende Nomenklatur führen wir folgendes an:

Orangenblüten-Tinktur, alkoholischer Auszug aus Orangenblüten.

Orangenblüten-Solution, alkoholische Lösung der „Essence absolue“, welche letztere durch Extraktion der Blüten an Ort und Stelle gewonnen und in isoliertem Zustande unter obiger Bezeichnung in den Handel kommt.

Orangenblüten-Extrait durch alkoholische Auswaschung von fetter Orangenblütenpomade hergestellt.

Es wären also eigentlich auch im Verfolge unserer vorstehenden Ausführungen die alteingebürgerten Bezeichnungen, wie Benzoe-Tolubalsam, Perubalsam, Styrax-tinktur u. a., die sich auf einfache auf kaltem oder warmem Wege erhaltene Lösungen von in Alkohol zur Gänze lösliche wohlriechenden Harzen oder Balsamen besser als Solutionen zu bezeichnen, jedoch glaubten wir, mit Rücksicht auf die zurzeit noch allgemeine Gültigkeit habende Überlieferung der Bezeichnung dieser Lösungen, als Tinkturen, diese beibehalten zu müssen.

Wir stellen indes zur Erwägung anheim, ob man nicht besser ein für allemal die durch vorstehende Definition begründete scharfe Differenzierung der alkoholischen Lösungen durchführen sollte, was sicherlich ganz erheblich dazu beitragen dürfte, die Verworrenheit, der nur allzuoft willkürlichen Bezeichnung speziell der

alkoholischen Hilfslösungen in den Rezeptkompendien der Parfümerie und Kosmetik wirkungsvoll zu beseitigen.

Ganz absurd sind schließlich Bezeichnungen wie Vanillintinktur, Cumarintinktur und ähnliche, für einfache alkoholische Lösungen sowie die Bezeichnung „Essenz“ für alkoholische Auszüge aus Drogen usw. (Tinkturen) oder alkoholische Lösungen ätherischer Öle usw., welche letztere ganz besonders zu Mißverständnissen Anlaß geben müssen, mit Rücksicht darauf, daß das französische Wort „essence“ das ätherische Öl selbst bezeichnet.

b) Wäßrige Lösungen.

Die Herstellung einfacher wäßriger Lösungen von Salzen in beliebiger Konzentration, wie sie auch in der Kosmetik verwendet werden, bedarf wohl keines näheren Eingehens, wir wollen nur einige Worte über die Bereitung von wäßrigen Auszügen aus Drogen folgen lassen, um die je nach der Bereitungsart verschiedene Bezeichnung zu dokumentieren.

Infusionen: Die gut zerkleinerte Droge wird in einem gut schließenden Gefäß mit kochendem Wasser übergossen und sogleich der Deckel aufgesetzt.

Digestion: Die Droge wird mit kaltem Wasser übergossen und dann $\frac{1}{4}$ Std. lang im Wasserbade bis nahe zum Siedepunkt erhitzt.

Mazeration: Die Droge wird in einem gut schließenden Gefäß 8—14 Tage lang in kaltem Wasser ziehen gelassen.

Dekoktion: Die Droge wird mit kaltem Wasser übergossen und dann $\frac{1}{2}$ Std. lang im Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei das verdampfende Wasser ersetzt werden muß.

Die Digestion, Mazeration oder Infusion wird angewendet, wenn das Prinzip der Droge mit Wasserdämpfen flüchtig ist, in allen anderen Fällen wendet man meistens die Dekoktion an.

Destillate: In manchen Fällen, wo es sich um die Bereitung aromatischer Wässer oder alkoholischer Flüssigkeiten von ganz besonderer Feinheit des Geruches handelt, die aus Drogen bereitet werden, deren Bestandteile mit Wasser oder Alkoholdämpfen flüchtig sind, greift man zur Destillation, indem man die Drogen mit Wasser oder Spiritus mazeriert und dann etwa $\frac{2}{3}$ abdestilliert. So werden beispielsweise bereitet: Aqua Naphae, Aqua Rosarum, Aqua Menthae, Spiritus Cinnamomi, Spiritus Melissaе, Spiritus Coloniensis u. a.

Allerdings werden heute diese Destillate zum großen Teil in fast gleichwertiger Form durch einfache Lösungen ätherischer Öle in Alkohol oder Wasser (in welchem letzterem allerdings nur sehr kleine Mengen ätherischer Öle löslich sind (abgesehen von den terpenfreien ätherischen Ölen, die auch in erhöhtem Maße in Wasser löslich sind), ersetzt, so daß vom kosmetisch parfümerie-technischen Standpunkte aus die Destillatform wohl als veraltet angesehen werden kann.

Emulsionen.

Die Emulsionen stellen eine kosmetisch außerordentlich interessante und wichtige Form dar, die als Vehikel resp. kosmetisches Prinzip sehr häufig zur Bereitung kosmetischer Mittel herangezogen wird, weshalb wir uns mit den verschiedenen Emulsionsarten und deren Bereitung besonders eingehend beschäftigen wollen.

Die Emulsionen sind in der Hauptsache mehr oder minder dicke Flüssigkeiten von gleichmäßig milchigem Aussehen und schlüpfriger Beschaffenheit, deren Konsistenz durch Zusatz größerer oder kleinerer Mengen Wasser beliebig variiert

werden kann, die also in der wasserärmeren Form bis auf Salbenkonsistenz (Cremes) gebracht werden können. Sie werden, je nach Art und Charakter des Ausgangsmaterials, auf verschiedenartige Weise hergestellt, und es sind bei gewissen Materialien, namentlich bei sehr dünnen, stark wäßrigen Emulsionen, besondere Vorichtsmaßregeln nötig, um solche schön gleichmäßiger Konsistenz zu erzielen und um ein fehlerhaftes Arbeiten zu vermeiden, das in vielen Fällen eine früher oder später auftretende Zersetzung der Emulsion, in wäßrige und konkrete Bestandteile, zur Folge haben würde.

Der kosmetische Effekt der Emulsionen selbst wird bewirkt, abgesehen von gewissen in spezieller Hinsicht wirksamen Zusätzen zur fertigen Emulsion, durch eine sehr feine Verteilung fetter oder balsamischer Bestandteile, welche eine rasche Absorption derselben durch die Haut ermöglicht, außerdem kann die Resorption noch durch die dieser kosmetischen Form eigene Schlüpfrigkeit erheblich unterstützt werden, indem diese eine Massage während des Aufreibens begünstigt.

Wir unterscheiden in der Hauptsache folgende Arten von Emulsionen:

A. Mechanische Emulsionen.

Gewisse Fettkörper oder ölhaltige Samen gehen, in zweckentsprechender Weise behandelt, Emulsionen, in denen die Fetteilchen durch die mechanische Reibung mit einer wäßrigen, nicht alkalischen Flüssigkeit auseinandergerissen worden sind und als solche, ohne chemische Veränderung in der wäßrigen Flüssigkeit suspendiert bleiben und so die charakteristische Laktessenz hervorbringen.

Die Suspension der Fetteilchen wird durch Zusatz von schleimigen Verdickungsmitteln, wie Tragantschleim usw., erleichtert.

Die zur Anfertigung dieser Art Emulsionen dienenden Materialien sind im wesentlichen die folgenden:

- a) Semen Lini, Semen Ricini, Fruct. Amygd. amar. seu dulc. (Ölsamenemulsionen);
- b) Oleum Lini, Oleum Ricini, Oleum amygd. dulc., Oleum Papaveris (Ölemulsionen);
- c) Cera. alk. Cetaceum, Butyr. Cacao, Lanolinum (Fett- und Wachsemulsionen);
- d) Resina Benzoes, Bals. Tolut., Bals. Peruvian., Storax Resin. Myrrhae (Harz-(Balsam-)Emulsionen).

Ölsamenemulsionen:

geschälte und geriebene Mandeln 10 Teile,
Aq. dest. 90 „

Die geriebenen Mandeln werden zunächst mit wenig lauwarmem Wasser zu einer Paste angestoßen und dann der Rest des Wassers in Portionen, unter lebhaftem Anreiben zugefügt, schließlich wird die fertige Emulsion durch ein feines Tuch getrieben.

Ölemulsionen: In einen geräumigen Mörser gießt man 10 g Öl, gibt 5 g Gummi arabicum pulv. hinzu und reibt das Ganze innig zusammen, bis die Masse gleichmäßig geworden ist und der Pistill ein eigentümliches, pfeifendes Geräusch verursacht. Sobald die nötige Homogenität erreicht ist, gibt man noch allmählich 60 ccm lauwarmes destilliertes Wasser hinzu, unter beständigem Anreiben, bis eine gleichmäßige Emulsion entstanden ist.

Ansatzvariationen:

| | | | | | |
|--------------------------|-----|----|-----|----|----|
| Öl | 40 | 2 | 10 | 10 | 20 |
| Gummi arabicum | 12 | 1 | 5 | 10 | 10 |
| Sirup. simpl. | 20 | — | 20 | — | — |
| Aqua dest. | 128 | 40 | 165 | 80 | 70 |

Fett- und Wachsemlulsionen: Diese werden auf Basis konkreter Fettkörper hergestellt.

Der geschmolzene Fettkörper wird in den angewärmten Mörser gebracht, alsdann die nötige Menge Gummipulver zugefügt und das Ganze, unter allmählichem Zusatz der entsprechenden Menge warmen Wassers, innigst verrieben:

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| weißes Bienenwachs | 10 Teile |
| Gummi arabicum | 10 „ |
| heißes Wasser | 15 „ |
| anreiben, dann allmählich zusetzen: | |
| heißes Wasser | 65 Teile. |

Harz-(Balsam-)Emulsionen: Man stelle zunächst eine alkoholische Lösung des Harzes oder Balsams (Tinktur) her, nach folgenden Proportionen:

| | |
|-------------------------|------------|
| Benzoe- oder Tolubalsam | 400 : 1000 |
| Storax | 350 : 1000 |
| Perubalsam | 200 : 1000 |
| Myrrhe | 100 : 1000 |

Von einer so bereiteten Tinktur werden 80 ccm in einen Mörser gegossen und 30 g Glyzerin zugegeben. Man mischt gut durch Anreiben und läßt alsdann unter lebhaftem Reiben 200 ccm Wasser in sehr dünnem Strahle allmählich zufließen.

Man läßt absitzen und dekantiert die milchige Flüssigkeit von dem gelblichen Bodensatz.

B. Chemische Emulsionen.

Emulsionen im rein chemischen Sinne sind unvollständig verseifte Fettkörper, bei denen die Unvollständigkeit der Verseifung absichtlich durch eine zur vollständigen Seifenbildung nicht ausreichende Menge eines schwachen Alkalis bewirkt wurde. Andererseits gibt es auch Fettkörper, vor allem Wachse, die sich überhaupt nicht vollständig verseifen lassen und die selbst mit starken Alkalien nur emulsionsartige Körper liefern.

Zur Herstellung der chemischen Emulsionen geeignet sind alle Fettkörper einschließlich der Wachsarten, mit Ausnahme der Mineralfette (Vaselin, Ceresin, Paraffin) und des Walrats, welch letzterer allerdings zu kombinierten Emulsionen als Versteifungsmittel mitherangezogen werden kann (siehe Spezieller Teil der Chemischen Technologie der Kosmetika).

Die zur Emulgierung der Fettkörper in der Hauptsache verwendeten schwachen Alkalien sind Pottasche, Borax, kohlen-saures Natron und Ammoniak, auch ätzende Alkalien können in geringen Mengen herangezogen werden.

Es sei an dieser Stelle nur kurz darauf hingewiesen, daß selbstverständlich die unter A erwähnten mechanischen Emulsionen bei Alkalizusatz ohne weiteres in chemische Emulsionen übergehen.

Abgesehen von den Wachsemlulsionen und solchen, die mit Lanolin bereitet werden (Lanolinmilch), ist das zur Herstellung kosmetischer Emulsionen chemischer Art wohl am häufigsten gebrauchte Material das Stearin, und ist speziell die Bereitung der Stearate in creme- oder milchartiger Form von größtem Interesse für die moderne Kosmetik, weshalb wir uns mit deren Herstellung recht eingehend beschäftigen wollen.

Zur Bereitung der Stearinemulsionen speziell bei den cremeartigen Stearaten sollte nur doppeltgepreßtes, amorphes, sehr hartes und glasartig sprödes Talgstearin herangezogen werden, das kristallinische Stearin (wie z. B. nur aus Knochen-

fett gewonnen) von lockerem Gefüge ist viel weniger geeignet, weil dieses keine so innigen Emulsionen ergibt und das Einverleiben nur relativ geringer Mengen wäßriger Bestandteile gestattet. Außerdem geben diese leicht zerreibbaren und wenig harten Stearinsorten oft, selbst mit wenig Wasser, nur dickflüssige Emulsionen und zeigen bei der Bereitung der Cremes nicht die gewünschte feste Konsistenz, wie diese jenen eigen ist, die mit hartem, amorphem Stearin bereitet wurden.

Wir empfehlen also, der Qualität des zu verwendenden Stearins ganz besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden; schmierige, mit Ölsäure verunreinigte Stearinsorten sind selbstverständlich ebenfalls unverwendbar.

Was die zu verwendenden Alkalien anlangt, so sind die Alkalikarbonate, der Borax und der verdünnte Ammoniak sehr gut verwendbar, besonders letzterer ergibt schöne, glatte Emulsionen und wird daher viel zur Herstellung von Cremes verwendet, die sich auch, im Gegensatz zu den mit Alkalikarbonaten hergestellten, infolge Ausbleibens der Kohlensäureentwicklung, viel bequemer herstellen lassen und auch nicht zur Bildung grieslicher Klümpchen Veranlassung geben.

Obwohl sich nicht immer ganz feststehende Proportionen zwischen Fettsäure und Alkali angeben lassen, gehen wir nachstehend dennoch eine Aufstellung, enthaltend das annähernde Verhältnis beider, mit Berücksichtigung der verschiedenen Alkalien.

Wir bemerken indes, daß die Verhältniszahlen nachstehender Tabelle dennoch ziemlichen Anspruch auf Genauigkeit machen können, wenn nur erstklassiges, hartes Stearin verwendet wird, und daß es sich hier um praktische Erfahrungswerte handelt, die wir durch Versuche nachgeprüft haben.

Es wären also die Verhältniszahlen zwischen Stearin und Alkali etwa die folgenden:

| | | | |
|------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| Stearin | 100 Teile | Stearin | 100 Teile |
| Pottasche | 10 „ | kalz. Soda ¹⁾ | 10 „ |
| — | — | — | — |
| Stearin | 100 Teile | Stearin | 100 Teile |
| Ammoniak (0,925) | 20 „ | Ammoniak (0,96) | 40—50 „ |
| — | — | — | — |
| Stearin | 200 Teile | Stearin | 200 Teile |
| Kalilauge 35° Bé | 50 „ | Natronlauge 40° | 20—25 „ |
| — | — | — | — |
| Stearin | 150 Teile | | |
| Borax | 50 „ | | |

In allen Fällen, wo Borax nicht als Emulgens verwendet wird, empfiehlt sich ein Zusatz kleiner Mengen dieses Salzes zu der Emulsion, zwecks Konservierung (siehe auch das Kapitel Konservierung der kosmetischen Mittel).

Die Emulgierung des Stearins erfolgt stets unter Verwendung einer größeren Menge Wasser, sowie unter gleichzeitigem Zusatz von Glycerin oder Vaselineöl, um die Emulsion geschmeidig zu machen.

Je nach der Menge des zugesetzten Wassers erhält man Emulsionen von Creme-konsistenz (sogenannte „fettfreie“ Cremes, besser nichtfettende Cremes zu nennen!) oder milchähnliche Emulsionen, mit deren Herstellungsweise wir uns jetzt eingehender beschäftigen wollen.

¹⁾ Zur kompletten Verseifung von 100 g Stearin wären z. B. nötig:

21 g kalz. Soda
56 g Kristallsoda.

Emulsionen cremeartiger Konsistenz (Stearat-Cremes).

Obwohl die Toilettecremes später in einem abgeschlossenen Rahmen behandelt werden sollen, wohin auch die Stearatchremes gehören, halten wir es doch im Sinne der Vollständigkeit dieses so wichtigen Absatzes wie der vorliegende für unumgänglich nötig, die Herstellung dieser Cremes, die ihrem Charakter nach ja ausgesprochene chemische Emulsionen sind, schon hier ausführlich zu beschreiben und behalten uns vor, im folgenden Kapitel noch einige ergänzende Angaben, die Stearate betreffend, zu machen.

Ansätze:

| | | | |
|------------|-----------|------------------|------------|
| 1. Stearin | 180 Teile | 2. Stearin | 1000 Teile |
| Pottasche | 18 „ | Glyzerin | 600 „ |
| Glyzerin | 300 „ | Ammoniak (0,925) | 200 „ |
| Wasser | 5000 „ | Wasser | 8200 „ |

Zwecks Ausführung der Herstellung solcher Cremes, nach einem der obigen Ansätze, sei folgendes bemerkt:

Je nachdem man mit Alkalikarbonaten oder mit Ammoniak arbeitet, verfährt man in verschiedener Weise, nämlich:

a) Emulgierung mit Alkalikarbonat (Ansatz Nr. 1).

Man schmilzt das Stearin im Wasserbade, in einem verzinnnten oder emaillierten Behälter, während man in einem anderen gleichartigen, aber sehr geräumigen Gefäß (wegen des unvermeidlichen Steigens der Masse während der partiellen Verseifung) das Gemisch von Glyzerin, Wasser und Pottasche auf etwa 90° erwärmt.

Nun wird die geschmolzene Fettsäure unter Erhitzen zum schwachen Sieden in kleinen Portionen in die alkalische Lösung eingetragen, wobei eine starke Kohlensäureentwicklung auftritt, die bei zu raschem Zergehen der Fettsäure leicht ein Übersteigen der Masse verursachen könnte. Man wartet daher, nach Eintragen der ersten Fettsäureportion ab, bis die Flüssigkeit bei leichtem Sieden und ständigem Rühren nicht mehr steigt, ehe man eine neue Portion Stearin einträgt.

Die Emulgierung ist beendet, wenn nach Zugabe der letzten Portion Stearin keine CO₂-Entwicklung mehr auftritt, resp. die Masse nach längerem Kochen nicht mehr steigt.

Bevor man vom Feuer nimmt, muß man sich davon überzeugen, ob eine herausgenommene Probe beim Erkalten cremeartig erstarrt.

b) Emulgierung mit Ammoniak (Ansatz Nr. 2).

Hier ist auf die Flüssigkeit des Ammoniaks Rücksicht zu nehmen, weshalb man wie folgt verfährt:

Man schmilzt zunächst die Fettsäure in dem mit Glyzerin versetzten Wasser und fügt alsdann das Ammoniak unter lebhaftem Umrühren zu. Die Masse nimmt alsbald ein gallertartiges, ziemlich transparentes Aussehen an, ein weiteres gelindes Erhitzen ist angebracht, um den Überschuß von Ammoniak zu verjagen. Die so erhaltene gallertartige Masse erstarrt beim Erkalten, wird undurchsichtig und nimmt bald eine blendend weiße Farbe an, erst wenn diese Probe gelingt, ist die Reaktion beendet. Diese nicht fettenden, cremeartigen Emulsionen können natürlich auch durch Zusatz eines Überschusses von Neutral- oder Mineralfett fettend gemacht werden, ein typischer Vertreter solch fettender Emulsionen ist

die (mit Borax) hergestellte Cold Cream, auf die wir im nächsten Kapitel ausführlicher zurückkommen werden.

Emulsionen milchartiger Konsistenz.

Diese können durch einfaches Verdünnen der nach obigem Verfahren frisch bereiteten Cremes erhalten oder aber besser direkt auf Basis obiger Verfahren unter Verwendung einer größeren Wassermenge bereitet werden, z. B.:

| | | |
|------------------|---------------|----------------------------|
| Stearin | 1000 Teile | |
| Glyzerin | 600 | „ |
| Ammoniak (0,925) | 200 | „ oder Pottasche 100 Teile |
| Wasser | 50 000—75 000 | Teile. |

Wir schließen dieses wichtige Kapitel, indem wir darauf hinweisen, daß die Emulsionen aller Art vorteilhaft zur Herstellung vieler Arten kosmetischer Mittel verwendet werden können und in ausgedehntem Maße auch verwendet werden, und zwar sowohl als körpergebende Basis z. B. bei der Herstellung nicht fettender Cremes, der Laits de Beauté, der Mandelpasten usw. sowie auch als Zusätze zu Pasten, um dieselben geschmeidig zu machen.

Erwähnen wollen wir ferner noch, im Interesse der erschöpfenden Behandlung dieses Kapitels, daß auch emulsionsartige Körper durch einfaches Lösen von fertiger Seife in kalkhaltigem Wasser hergestellt werden können, und daß sich die einzelnen Emulsionsarten in beliebiger Weise kombinieren lassen, indem entweder verschiedene Fettkörper nach einem bestimmten Verfahren gleichzeitig emulgiert werden, oder aber indem nach dem einen oder anderen Verfahren getrennt hergestellte fertige Emulsionen nachträglich gemischt werden (gemischte Emulsionen).

Wir kommen später nochmals auf die Emulgierungstechnik zurück bei Besprechung der echten oder sogenannten Mandelpasten (Pâtes d'amandes) und der Laits de Beauté. Wir empfehlen das Gebiet der Emulsionsbereitung der ganz besonderen Aufmerksamkeit des Kosmetikers, weil sich mit ihrer Hilfe ganz originelle Kosmetika erzeugen lassen. Leider erlaubte uns der beschränkte Raum vorliegender Abhandlung nicht eine reichhaltigere Auswahl von Ansatzformeln zu bringen, jedoch glauben wir dieses Kapitel so erschöpfend behandelt zu haben, als dies unter Berücksichtigung der Raumknappheit nur möglich war.

Kosmetische Fette und kombinierte Fettkörper.

Alle bekannten Fette und Öle können zu kosmetischen Zwecken herangezogen werden, soweit dieselben keine Verunreinigungen enthalten, also sorgfältig gereinigt wurden und vor allem nicht ranzig sind.

Die Verwendung von einzelnen konkreten Fetten ist in der Kosmetik relativ selten, meist werden dieselben in Form von Gemischen angewendet, so z. B. zur Bereitung von Pomaden und Cremes, während wieder gewisse Öle häufiger, ungemischt mit anderen, als solche Verwendung finden (Olivenöl, Mandelöl als Haaröle, Rizinusöl als Brillantine usw.).

Die kosmetischen Fettgemische lassen sich in zwei Hauptklassen einteilen, nämlich:

- I. Fettende Mischungen,
- II. Nichtfettende Mischungen.

Die fettenden Mischungen enthalten Neutralfette oder Wachsorten und Harze in unverändertem Zustande und oft auch die chemisch indifferenten Mineralfette, während die nichtfettenden Mischungen durch ihre typischen Vertreter die Stearate,

die wir soeben besprochen haben, und andere Fettsäure- oder Wachsemulsionen cremeartiger Konsistenz repräsentiert werden.

Ferner haben wir bei den nichtfettenden Mischungen auch die Glyzerin- und Seifencremes mitberücksichtigt, eine Maßnahme, die sich durch den innigen Zusammenhang des Glyzerins und der fertigen Seife mit den Fetten wohl rechtfertigen läßt, jedenfalls aber im Interesse der Vollständigkeit dieses Kapitels notwendig war.

Im Sinne einer methodischen Unterklassifizierung dieser beiden Hauptgruppen, soweit sich eine solche bei diesen Gemischen überhaupt einwandfrei durchführen läßt, möchten wir folgende Einteilung empfehlen:

I. Fettende Mischungen oder Pomaden:

a) Konservierte Fettkörper, die als Basis dienen.

b) Cerate (Wachspomaden):

1. reine Cerate,

2. wäßrige Cerate (Cold Cream, Ung. leniens).

c) Vaselinepomaden.

d) Lanolinpomaden.

e) Harzpomaden.

f) Stangenpomaden (harte Pomaden).

II. Nichtfettende Mischungen (Cremes):

a) Emulgierte Cremes, aus Fettkörpern durch Emulgierung gewonnen, mit beliebigen Zusätzen, wie z. B. Glyzerin, Vaselineöl usw.

b) Glyzerine Cremes (Gelees) ohne Fettkörper hergestellt.

c) Seifencremes, aus Neutralfetten oder Fettsäuren durch komplette Verseifung bereitet, oder aber durch Lösen von neutraler Seife in Wasser hergestellt, mit beliebigen Zusätzen.

Diese von uns gewählte prinzipielle Differenzierung in Pomaden und Cremes ist rein theoretischer Natur, weil sie eine ziemlich scharfe Unterscheidung der fettenden und nichtfettenden Mischungen gestattet, die beide in pharmazeutisch-therapeutischer Beziehung unter dem Sammelnamen Salben (Unguenta) zusammengefaßt werden.

Wenn diese von uns gewählte resp. vorgeschlagene Differenzierung, die speziell nur auf die Bereitung kosmetischer Mittel Bezug haben soll, auch, wie wir wissen, von der klassischen Überlieferung abweicht, so glauben wir doch, daß dieselbe wenigstens in der eigentlichen Kosmetik mit Vorteil adoptiert werden könnte.

In der Praxis läßt sich diese Differenzierung, worauf hier gleich hingewiesen werden soll, leider nicht in allen Fällen so scharf durchführen, da auch überlieferungsgemäß oft die Haut fettende Kosmetika mit dem Namen Cremes bezeichnet werden (z. B. Cold Cream, fälschlich Goldcreme genannt, Vaselinecreme u. a.), aber immerhin ist in der Mehrzahl der Fälle die Differenzierung der salbenartigen Kosmetika in Cremes und Pomaden im Sinne unserer Einteilung gut durchführbar, weshalb wir, wie gesagt, die von uns vorgeschlagene Klassifizierung empfehlen zu können glauben.

I. Fettende Mischungen (Pomaden).

a) Konservierte Fettkörper, die als Basis dienen.

Zum Zwecke der Verhinderung des Ranzigwerdens gibt man zu den geschmolzenen Fetten Siam-Benzoe oder Bensoesäure, wodurch dieselben haltbar werden.

Benzoiniertes Schweinefett (Adeps benzoatus).

Schweinefett 1 kg
Siam Benzoe pulv. 50 g.

Der in kleine Musselinsäckchen eingeschlossene, grob gepulverte Benzoe wird in das geschmolzene, heiße Fett eingetaucht (d. h. eingehängt, die Säckchen sind mit einer langen Schnur zum Herausziehen versehen) und die heiße Fettmischung im Wasserbade $\frac{1}{2}$ Std. lang mit dem Benzoe digeriert.

Man nimmt alsdann vom Feuer und läßt erkalten, ohne den Benzoe zu entfernen.

Nach 24stündigem Kontakt wird das Fett neuerdings geschmolzen und das Säckchen herausgenommen. Das zurückbleibende benzoinierte Fett wird von eventuell hineingeratenen aus dem Benzoe stammenden mechanischen Verunreinigungen durch Dekantieren oder Filtrieren befreit.

Statt des Benzoes kann man auch Benzoetinktur 1 : 1 (100 g für 1 kg Fett) verwenden, wodurch das Dekantieren oder Filtrieren wegfällt.

Das Benzoinieren der weißen Fette mit Benzoeharz hat den Nachteil, daß der benzoinierte Fettkörper gelblich gefärbt wird, was nicht immer erwünscht ist.

Um also völlig weißes Adeps benzoatus herzustellen, trägt man in 980 Teile des geschmolzenen Fettes 20 Teile Benzoessäure e resina ein, digeriert $\frac{1}{2}$ Std. im Wasserbade und dekantiert.

Auf diese Weise lassen sich auch alle anderen Fettkörper benzoinieren, was ganz besonders auch bei Rindstalg, Oliven- und fettem Mandelöl in Frage kommt.

Auch Bienenwachs wird manchmal benzoiniert:

z. B. Cer. flav. 1000,0
Butyr. Cacao 200,0
Resin. Benzoes 50,0.

b) Cerate (Wachspomaden).

Wir unterscheiden einfache und wasserhaltige Cerate.

Einfache Cerate:

| | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| Rp. 1. Cetacei 200,0 | 2. Cer. alb. 100,0 |
| Cer. alb. 200,0 | Adip. benz. 150,0 |
| Ol. amygd. dulc. 300,0 | Ol. amygd. dulc. 130,0 |
| 3. Cer. flav. 100,0 | 4. Ol. Oliv. 70,0 |
| Paraff. liq. 400,0 | Cer. flav. 30,0 |

Wasserhaltige Cerate (Cold Creams): Die klassische Ung. leniens auch Cold-Cream genannt ist ein Gemisch von Wachsorten und süßem Mandelöl, in das in geeigneter Weise nicht unbeträchtliche Mengen Wasser inkorporiert werden, durch welchen Zusatz gerade die kühlende Wirkung dieser Cerate auf die Haut, dem sie ihren Namen verdanken, bewirkt wird.

Diese Wachsmischung, die übrigens beliebig variiert werden kann durch Zusatz von Neutralfetten, Fettsäuren u. dgl., stellt also eine Art sehr konzentrierter mechanischer und teilweise auch chemischer Emulsion dar, je nachdem dieselbe ohne Borax oder unter Verwendung dieser oder anderer schwacher Alkalien hergestellt wurde.

Die große kosmetische Bedeutung der Cold Creams nötigt uns, auf deren

Bereitung ausführlicher einzugehen und uns auch mit den hier in Betracht kommenden Komponenten eingehender zu beschäftigen.

Die Zahl der in der Literatur veröffentlichten Vorschriften zur Bereitung von Cold-Creams ist Legion, jedoch sind alle diese Vorschriften, was das Prinzip anlangt, einander sehr ähnlich und stellen nur mehr oder minder wesentliche Modifikationen der klassischen Cerat-Grundlage dar. Im wesentlichen ist also die Cold-Cream, wie bereits erwähnt, ein fettes Cerat, hergestellt aus weißem Bienenwachs und fettem süßem Mandelöl, das, außer gewissen versteifenden Zusätzen, abgesehen von anderen Modifikationen durch Zusatz von Fettkörpern, auch nicht unerhebliche Mengen Wasser enthält, wodurch dem Gemisch eine emulsionsartige Beschaffenheit und kühlende Wirkung auf die Applikationsstelle verliehen wird.

Je nachdem das Wachs (und gewisse andere versteifende resp. emulgierbare Bestandteile) in chemisch unverändertem Zustande in der Cold-Cream vorhanden ist, oder aber durch schwache Alkalien wenigstens teilweise emulgiert Verwendung findet, erhält man ein Produkt, von völlig analogem kosmetischem Effekt das nur bezüglich des Aussehens gewisse Unterschiede aufweist, indem die leicht emulgierten Creams eine besonders schöne, geradezu blendende Weiße und eine größere Geschmeidigkeit besitzen.

In den meisten Fällen bedient man sich des Borax, um eine partielle chemische Emulgierung zu bewirken, und hat dieser Zusatz gleichzeitig den Vorteil, die Mischung vor dem Ranzigwerden zu bewahren, was gewiß nicht zu unterschätzen ist. Abgesehen vom Borax verhindert auch Benzoetinktur das Ranzigwerden der Cold-Cream. Wir geben nachstehend zunächst je eine Herstellungsvorschrift für chemisch-emulgierte und mechanisch emulgierte Cold-Creams, die wir alsdann bezüglich der einzelnen Bestandteile noch ausführlicher kommentieren werden.

1. Mechanisch emulgierte Cold-Cream:

| | |
|-----------------------|-----------|
| weißes Bienenwachs | 200 Teile |
| benzoin. Schweinefett | 1200 „ |
| fettes Mandelöl | 3600 „ |
| Walrat | 1000 „ |
| Rosenwasser | 600 „ |
| Orangenblütenwasser | 600 „ |
| Benzoetinktur (1 : 1) | 120 „ |

2. Chemisch partiell emulgierte Cold-Cream:

| | |
|--------------------|----------|
| weißes Bienenwachs | 80 Teile |
| Walrat | 80 „ |
| fettes Mandelöl | 560 „ |
| Rosenwasser | 280 „ |
| Borax | 15 „ |

Man schmilzt die festen Wachs- resp. Fettstoffe mit dem Öl zusammen, andererseits erwärmt man die wäßrige Flüssigkeit (die ev. auch den Borax enthält) auf ca. 80° C und gießt alsdann letztere unter lebhaftem Rühren in die heiße Fettmischung, wobei zu beachten ist, daß gekühlt werden muß und bis zum Dickwerden der Masse beständig zu rühren ist.

Wir haben bereits mehrmals erwähnt, daß das Bienenwachs als das eigentliche Grundmaterial zur Herstellung der Ung. leniens aufzufassen ist und die anderen Fett- resp. Wachsarten nur als Vehikel bzw. Hilfsstoffe aufzufassen sind.

Im nachfolgenden wollen wir nun diese Hilfsstoffe näher besprechen, um ihre Zweckmäßigkeit gebührend zu beleuchten.

Hilfsstoffe zur Bereitung der Cold-Creams.

Walrat (Cetaceum, Spermaceti): Diese wachsartige Materie dient lediglich als Versteifungsmaterial und verleiht der Cold Cream, dank der schön kristallinen Struktur des Walrats, eine große Festigkeit und einen schönen Gliff.

Wegen seiner Indifferenz gegen verseifende Agentien in wäßriger Lösung kommt der Walrat als emulgierbare Substanz nicht in Betracht. Gleichen Zwecken dienen Ceresin und Paraffin.

Stearin: Auch ein Zusatz von Stearin vermehrt die Konsistenz und hat ein solcher, bei gleichzeitiger Anwendung größerer Mengen schwacher Alkalien, die auch zur Emulgierung des zugesetzten Stearins ausreichen, den Vorteil, daß die Cold-Cream größere Wassermengen aufzunehmen vermag (bis zu 40%).

Die Anwesenheit von emulgiertem Stearin in dem zur Bereitung der Cold-Cream dienenden Fett- resp. Wachsgemisch, verleiht dem fertigen Körper ein schönes, blendendes Weiß, was gewiß nicht zu unterschätzen ist.

Fette Öle: Diese haben den Zweck, der Mischung die nötige Onktuosität zu verleihen.

Klassisch ist die Verwendung von reinem Olivenöl oder ganz besonders fettem Mandelöl, doch zeigen beide Öle eine große Tendenz zum Ranzigwerden, die sich leider nicht immer auf die Dauer durch Verwendung benzoinierter Öle verhindern läßt. Aus diesem Grunde hat man in letzter Zeit immer mehr die Vaselineöle zur Bereitung der Cold-Creams und von Pomaden aller Art herangezogen, und mit sehr gutem Erfolg, was die unbegrenzte Haltbarkeit der so erzeugten Pomaden anlangt.

Freilich ist der kosmetische Effekt der Mineralöle vielleicht recht problematischer Natur infolge seiner äußerst geringen Resorbierbarkeit durch die Haut, und wird seine Verwendung in therapeutischer Beziehung auch von vielen Seiten heftig angefochten.

Wie dem auch sei, so sind aber zum mindesten gut gereinigte, geruchlose¹⁾, indifferente Mineralöle ranzigen Ölen gleichwelcher Provenienz sicher überlegen, da ranzige Öle recht schwere Schädigungen der Haut hervorrufen können, während reine, geruchlose, also völlig indifferente Mineralöle wenigstens nicht die kosmetische Wirkung des Bienenwachses beeinträchtigen, der doch bei den Cold-Creams sicherlich eine hervorragende Bedeutung zukommen dürfte.

Lanolin (Adeps lanae depur. anhydr.): In manchen Fällen kann auch Lanolin dem Cold-Cream-Körper zugesetzt werden, sei es, um den kosmetischen Effekt des Lanolins selbst mitherranzuziehen, sei es, um den Wassergehalt der Cold-Creams zu erhöhen.

Wasserzusatz: Der auf Kühlwirkung berechnete Wasserzusatz beträgt im Mittel 25% des Körpers, kann aber, wie bereits erwähnt, durch Verwendung von emulgiertem Stearin bis auf ca. 40% gesteigert werden.

c) Vaselinepomaden.

Der typische Vertreter dieser Fettgemische ist die Unguentum Paraffini des Arzneibuchs:

- | | |
|-------------------|--------|
| 1. Paraff. solid. | 1 Teil |
| Paraff. liq. | 4 „ |

¹⁾ Nach Petroleum riechende Mineralöle unreiner Art können nicht unbedenkliche Hautaffektionen verursachen, wie während des Weltkrieges, wo die reinen Sorten fehlten, wiederholt beobachtet wurde.

2. Paraff. solid. 2,5 Teile
 Paraff. liq. 4 „
-
3. Paraff. solid. 4 Teile
 Paraff. liq. 6 „

d) Lanolinpomaden.

Diese sind sehr mannigfacher Art und kosmetisch sehr interessant, weil Lanolin anhydr. bekanntlich sehr große Mengen Wassers absorbiert, ohne die salbenartige Konsistenz zu verlieren und weil dem Lanolin ein sehr günstiger Einfluß auf die Haut zugeschrieben wird.

Oft wird indes der Wollschweißgeruch recht lästig empfunden und läßt sich auch durch Parfümierung nicht immer verdecken, ein Punkt, der vom rein therapeutischen Standpunkt aus wohl belanglos, aber in rein kommerzieller Hinsicht nicht ohne Bedeutung sein dürfte.

Wasserhaltiges Lanolin (Lanolinum hydricum):

| | |
|--------------------|----------|
| Lanolin wasserfrei | 75 Teile |
| Wasser | 25 „ |

Das Lanolin wird durch Erwärmen im Wasserbade erweicht (es schmilzt nicht) und dann das Wasser eingerührt bzw. eingeknetet.

Die bräunliche Farbe des Lanol. anhydr. geht hierbei in hellgelb über und es resultiert eine zähe gleichmäßige Masse.

Ceratum artificiale:

| | |
|----------------|------|
| Paraff. solid. | 40,0 |
| Lanolin. hydr. | 10,0 |
| Paraff. liq. | 50,0 |

Dieses Kunstprodukt hat fast ganz das Aussehen einer aus Bienenwachs bereiteten Pomade.

Lanolin-Vaseline:

| | |
|------------------|------|
| Lanolin. anhydr. | 15,0 |
| Aq. dest. | 5,0 |
| Paraff. liq. | 3,0 |

Lanolinpomade:

| | |
|----------------|------|
| Cer. flav. | 40,0 |
| Lanol. anhydr. | 40,0 |
| Ol. oliv. | 20,0 |

e) Harzpomaden.

Diese zeichnen sich durch ihre Klebrigkeit und große Adhärenz aus. Sie sind in dieser Form kosmetisch weniger interessant, abgesehen von den Stangenpomaden (Cosmétiques), wo der Harzzusatz eine wesentliche Rolle spielt (Bâtons Fixateurs) und mit denen wir uns im folgenden Kapitel näher beschäftigen wollen.

1. Resin. Burg. 60,0
 Cer. flav. 60,0
 Axung. Porc. 1000,0

2. Resin. Burg. 200,0
 Cer. flav. 200,0
 Ol. oliv. 200,0
 Axung. Porc. 150,0

3. Unguentum Althaeae:

| | |
|----------------|-------|
| Cer. flav. | 100,0 |
| Seb. bovin. | 200,0 |
| Thereb. Venet. | 50,0 |
| Axung. Porc. | 700,0 |

f) Stangenpomaden.

Diese Pomaden sind durch Zusatz größerer Mengen konkreter Fettkörper auf eine erhöhte Konsistenz gebracht worden, die es ermöglicht, dieselben in Stangenform zu applizieren.

Sie sind kosmetisch sehr interessant als Basis einer Menge von Spezialitäten in Stangen- resp. Stiffform, wie z. B. die harzfreien Stangenpomaden zur Herstellung von Schminkestangen, Lippenpomade, Haarpomaden (Cosmétiques) usw. verwendet werden können, dagegen die harzhaltigen Stangenpomaden lediglich zur Fixierung der Haare als Bâtons Fixateurs Verwendung finden.

a) ohne Harz:

| | | | |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| 1. Ceresin | 2 kg | 2. Ceresin | 200 Teile |
| Talg | 1 „ | Paraffin | 100 „ |
| Vaselinöl | 2 „ | Vaselinöl | 200 „ |
| | | (mittelhart) | |
| 3. Ceresin | 600 Teile | 4. Ceresin | 600 Teile |
| Vaselinöl | 100 „ | Vaselinöl | 400 „ |
| Ung. Paraft. | 200 „ | (weich) | |
| (hart) | | | |

b) mit Harz (Bâtons Fixateurs):

| | | | |
|------------|---------|------------|----------|
| 1. Ceresin | 1 kg | 2. Talg | 45 Teile |
| Talg | 1 „ | Harz | 12 „ |
| Harz | 1 „ | Ceresin | 8 „ |
| Vaselinöl | 5—800 g | Japanwachs | 5 „ |

II. Nichtfettende Mischungen (Cremes).

a) Emulgierte Cremes.

Im Kapitel „Emulsionen“ haben wir bereits die Herstellung cremeartiger Körper dieser Art besprochen und verweisen wir auf unsere früheren Ausführungen.

Es bleibt uns hier also nur noch die Erwähnung gewisser Momente ganz spezieller Natur, die wir an Hand eines praktischen Beispiels erläutern wollen.

Stearincreme:

| | | |
|--------------|-----------|-------------------------------|
| Stearin | 180 Teile | |
| Pottasche | 18 „ | oder Ammoniak (0,96) 75 Teile |
| Wasser | 1600 „ | |
| Glyzerin 28° | 850 „ | |
| Borax | 10 „ | |

Die einzelnen Bestandteile werden in bekannter Weise zu einer Creme verarbeitet. Hinsichtlich der Bereitung dieser Art Cremes ist nun noch Folgendes zu bemerken:

Die das Emulgens enthaltende wäßrige Lösung muß recht heiß sein, wenn es sich um Emulgierung mit Alkalikarbonaten handelt, um Klumpen oder Griebbildung möglichst zu vermeiden.

In dem oben angeführten Beispiel ist ein sehr hoher Glyzeringehalt vorgesehen, in der Mehrzahl der Fälle kommt man mit einem Glyzeringehalt von 10—15% des Körpers aus, als guter Durchschnitt wären 20% zu empfehlen.

Im Falle die Emulgierung mit Ammoniak vorgenommen werden soll, sind stets verdünnte Ammoniaklösungen vorzuziehen (0,96), weil bei zu konzentrierten Ammoniaklösungen leicht ein Ammoniakgeruch zurückbleibt, der erst bei längerem

Stehen an der Luft verschwinden würde. (Die Ammoniakstearate bräunen sich aber sehr rasch beim Stehen an der Luft.)

Das Glycerin läßt sich bei diesen Cremes in wohl allen Fällen durch eine äquivalente Menge Vaselineöl ersetzen, ohne daß die Haut durch die so bereitete Creme merkbar gefettet wird.

Der Zusatz von Vaselineöl darf allerdings nicht zu reichlich bemessen sein und sollte, wenn die Creme nicht merkbar fetten soll, 10—12% des zur Herstellung des Cremekörpers verwendeten Stearins nicht übersteigen (ca. 2% des Gesamtkörpers):

| | |
|-----------------|-----------|
| z. B.: Stearin | 20 kg |
| Vaselineöl | 2 „ |
| Ammoniak (0,96) | 8 „ |
| Wasser | 140 Liter |

Diese nichtfettenden Stearo-Vaseline sind von sehr wohltätigem Einflusse auf die Haut und werden in allen Fällen gut vertragen, während Glycerin bekanntlich von vielen Personen überhaupt nicht vertragen wird, seine Verwendung zu Stearates also in gewissen Fällen direkt kontraindiziert ist.

Durch entsprechende Vermehrung des Vaselineölsatzes lassen sich leicht fettende Stearo-Vaselines (sog. Halb-Vaselines) herstellen, die wegen ihres schön weißen, bestechenden Aussehens auch kommerziell sehr interessant sind:

| | |
|----------------|-----------|
| z. B.: Stearin | 100 Teile |
| Vaselineöl | 450 „ |
| Wasser | 450 „ |
| kalz. Soda | 10 „ |

Entsprechend der zur Bereitung der Stearate angewendeten Methoden lassen sich auch emulgierte Cremes auf Basis beliebiger Fettkörper oder Wachsarten, soweit sich diese zur Emulgierung überhaupt eignen, verwenden, kosmetisch besonders interessant sind auch die nicht fettenden oder löslichen Cerate, die u. a. auch speziell von Schleich in die Kosmetik eingeführt resp. besonders empfohlen wurden.

| | |
|------------------|-------|
| Lösliches Cerat: | |
| Cerae flav. | 90,0 |
| Aq. dest. | 100,0 |
| Kal. carbon. | 3,5 |

b) Glycerincremes.

Ein typischer Vertreter dieser ohne Verwendung von Fetten hergestellten Cremes ist die Unguentum Glycerini des Arzneibuches, welche in zahlreichen Modifikationen kosmetisch verwendet wird.

Nachstehende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über die Herstellungsweise resp. Zusammensetzung dieser Glycerincremes:

| | | | | | |
|------------------------|-----|------|------|------|-----|
| Weizenstärke | 100 | 100 | 200 | 100 | 100 |
| Wasser | 150 | 200 | 300 | 100 | 100 |
| Glycerin 28° | 900 | 1000 | 1300 | 1400 | 800 |

Zwecks Bereitung dieser Cremes wird die Stärke in kaltem Wasser verrieben, das Glycerin zugefügt und dann unter beständigem Rühren zum Sieden erhitzt, bis die Masse dick zu werden anfängt und transparent wird.

Wir beschränken uns hier auf diese kurzen Angaben, werden aber noch Gelegenheit haben auf die Glycerincremes zurückzukommen, und zwar sowohl im

Kapitel „Schleime“ wie auch im speziellen Teil der chemischen Technologie, wo wir auch jene Glycerincremes besprechen werden, die nach Art der bekannten Creme Simon durch Zusatz von Zinkoxyd und ähnlichem hergestellt sind, also ausgesprochene kosmetische Spezialitäten sind, die in gewisser Beziehung Schminkecharakter haben¹⁾.

c) Seifencremes.

Die in der Kosmetik verwendeten Seifencremes sind in der Hauptsache salbenartige kaltgerührte oder halbwarm bereitete Leimseifen.

| | |
|------------------------------|----------|
| Schweinefett | 40 Teile |
| Kalilauge 18 ^o Bé | 40 „ |
| Glyzerin | 15 „ |
| Alkohol | 4 „ |

zuerst verseifen, dann den Alkohol und schließlich das Glyzerin zusetzen.

Auch auf Cremekonsistenz gebrachte neutrale Grundseifen allein oder mit anderen Cremekörpern kombiniert kann als Grundlage für kosmetische Seifencremes Verwendung finden.

Schleime (Mucilagines).

Diese sind als Vehikel und Bindemittel für kosmetische Pasten usw. interessant, soweit sie nicht unmittelbar als Kosmetika Verwendung finden, wie dies z. B. bei den als Haarbefestigungsmittel (Bandolines) verwendeten Schleimen der Fall ist.

Stärkeschleim (Mucilago Amyli): Weizenstärke gibt sehr gute Schleime, auch Mais- und Reisstärke sind hierzu verwendbar. Kartoffelmehl gibt minderwertige, gelbliche und sich leicht zersetzende Schleime, worauf hier nur kurz aufmerksam gemacht werden soll.

| | |
|-----------------------------------|---------|
| Weizenstärke | 60 g |
| Wasser | 1 Liter |
| wird bereitet wie Ung. Glycerini. | |

Gummischleime: Zu ihrer Herstellung dienen Gummiharze, vor allem Traganth und Gummi arabicum.

| | |
|-------------------|----------|
| 1. Gummi arabicum | 1 kg |
| heißes Wasser | 2 Liter. |

Man läßt in Kontakt, bis sich der Gummi aufgelöst hat und rührt dann gut durch.

| | |
|--------------------|----------|
| 2. Traganth. pulv. | 30 g |
| Alkohol | 20 g |
| lauwarmes Wasser | 250 ccm. |

Der Traganth wird zunächst mit Alkohol angefeuchtet (um das Zusammenballen zu verhindern) und im Mörser unter beständigem Anreiben allmählich das Wasser inkorporiert.

| | |
|--------------------|----------|
| 3. Traganth. pulv. | 10 g |
| Glyzerin | 50 g |
| warmes Wasser | 940 ccm. |

Man befeuchtet zunächst mit etwas Glyzerin, reibt an und verfährt wie bei 2.

¹⁾ Vgl. auch das Kapitel „Salben und Glyzerin“.

Diverse Schleime.

Dextrinschleim:

Dextrin 335 g

Wasser 1 Liter

Das Dextrin zunächst in kaltem Wasser verteilen, um Klumpenbildung zu vermeiden, dann allmählich zum Sieden erhitzen und panieren.

Quittenschleim:

ganze Quittenkerne 1 Teil

warmes Wasser 25 Teile

6 Stunden mazerieren, dann durch ein Tuch auspressen. Die Kerne dürfen nicht zerstoßen werden, um einen Cyanwasserstoffsäuregehalt des Schleims zu vermeiden.

Flohsamenschleim (Mucilago Psyllii).

Flohsamen 10 Teile

warmes Wasser 50 „

wie Quittenschleim.

Carragheenschleim:

| | | | |
|---|------|------|------|
| Carragheen-Moos, zerschnitten | 30 | 30 | 150 |
| Wasser | 1500 | 1000 | 3800 |

Das zerschnittene Moos wird $\frac{1}{2}$ Std. mit dem Wasser unter gutem Rühren ausgekocht und alsdann unter kräftigem Ausquetschen des Rückstandes durch ein Sieb geschlagen.

Gelatineschleim:

Weiße Gelatine 25 g

Wasser 1 Liter.

Die Gelatine wird im Wasser eingeweicht und dann unter geringem Erwärmen im Wasserbade gelöst.

Hausenblasenschleim:

Hausenblase pulv. 43 g

Wasser 375 ccm.

Man läßt 12 Std. einweichen und löst bei gelinder Wärme, schließlich setzt man

Alkohol 125 g zu.

Zuckersirup (Sirupus simplex).

Zucker 30 Teile

Wasser 20 „

Seifenschleim:

| | | | |
|--------------------------|------|------|------|
| Sapo medicatus | 20 | 50 | 100 |
| Wasser | 1000 | 1000 | 1000 |

Fluide: Unter diesem Namen bezeichnet man in der Kosmetik dicke Lösungen schleimartiger Stoffe mit Emulsionen kombiniert, die auch sehr häufig Glycerin enthalten.

Die Fluide seien hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt, da sie als Gemisch von Schleimen mit Emulsionen kosmetisch nicht uninteressant sein dürften.

Trockene Pulver: Diese ausgebreitete kosmetische Verwendung findenden

Präparate sind selten einheitlicher Natur und meist Gemenge von nicht hygroskopischen pulverförmigen Materialien, denen je nach Verwendungszweck eine ganz bestimmte kosmetische Wirkung, wie z. B. eine solche reinigender, polierender, deckender, absorbierender oder anderer Art, zukommt. Zum Mischen dieser Materialien bedient man sich geeigneter maschineller Vorrichtungen¹⁾ (s. Abb. 16), ebenso auch zum Absieben (s. Abb. 17, 18 u. 19).

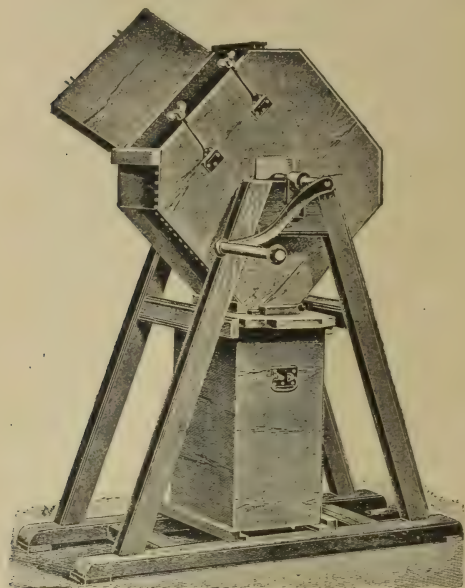


Abb. 16. Mischmaschine.

Die zur Herstellung dieser kosmetischen Pulver verwendeten Materialien sind je nach ihrem Verwendungszwecke sehr verschieden, von den hauptsächlich zur Verwendung kommenden wären folgende zu nennen: Talkum, Stärke, Irispulver, Zinkweiß, kohlensaure Magnesia, kohlensaurer Kalk, Kieselgur, Schmirgel, Zinnoxid, Antimonoxyd, Magisterium Bismuthi, schwefelsaurer Kalk (Gips), Kleie, Mandelmehl, Weizenmehl, Kastanienmehl, Bohnenmehl, Holzkohlenpulver und viele andere.

Wir werden im speziellen Teile noch Gelegenheit haben, die einzelnen kosmetischen Pulver im Rahmen ihrer speziellen Verwendung zu besprechen und

glauben uns hier auf die oben gemachten ganz allgemeinen Angaben beschränken zu können, um so mehr, als auch eine Besprechung der chemisch-kosmetischen

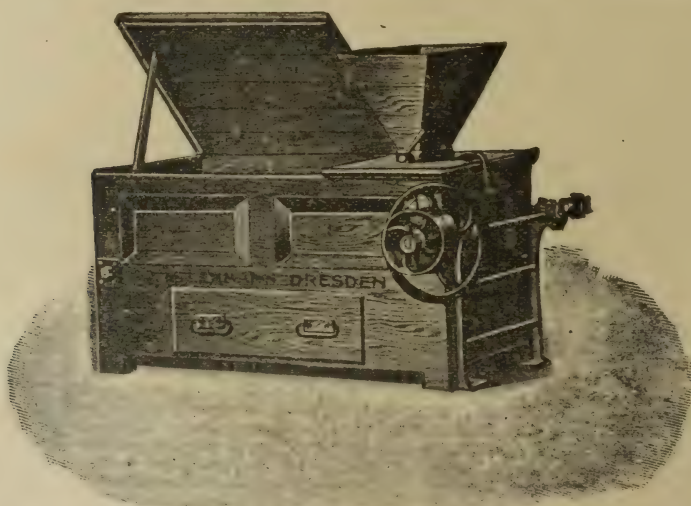


Abb. 17.

¹⁾ Wir enthalten uns aller detaillierten Maschinenbeschreibungen und beschränken uns lediglich darauf, einige Abbildungen guter Maschinen zu geben, wie der beschränkte Raum dieses Werkes nur einen solchen Hinweis, aber nicht lange Beschreibungen gestattet. Darauf hingewiesen sei nur, daß es dem Praktiker sehr leicht möglich ist, sich bei den Erzeugern solcher Maschinen rasch und eingehend zu informieren.

Eigenschaften der zur Herstellung dieser pulverförmigen Kosmetika dienenden Materialien sich besser innerhalb des Rahmens eines ganz bestimmten Ver-

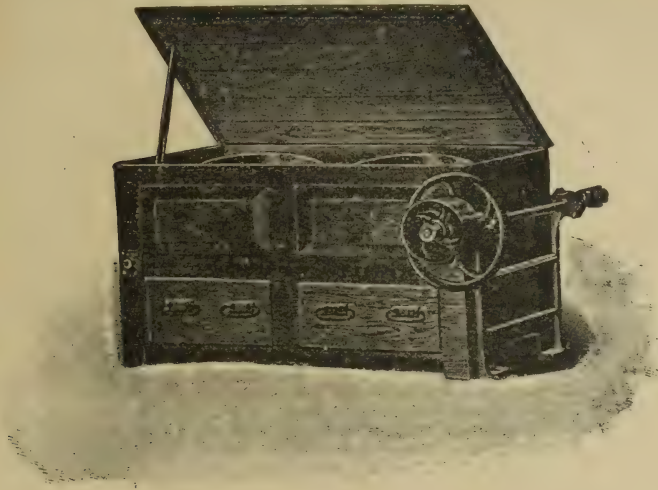


Abb. 18. Siebmaschine.

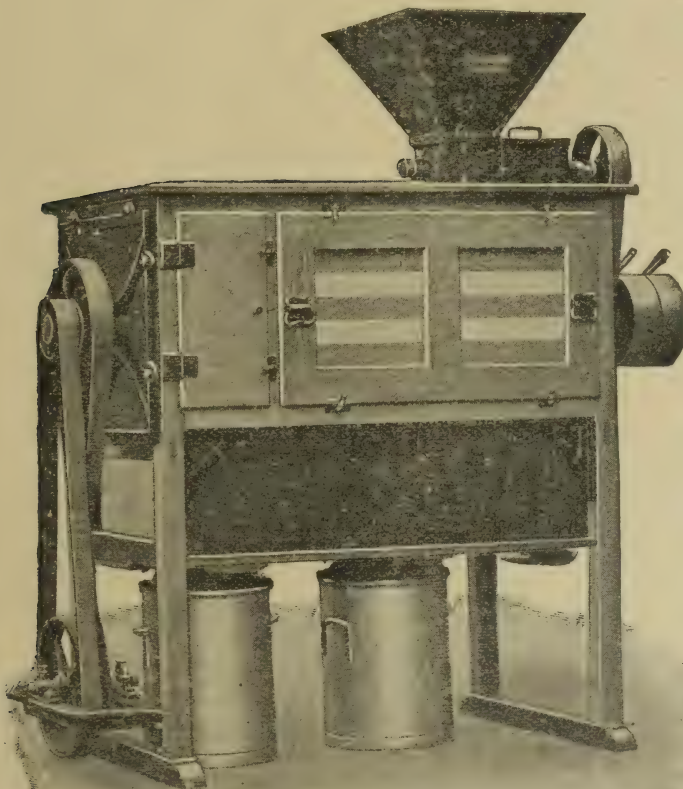


Abb. 19. Siebmaschine für Massenerzeugung.

wendungszweckes durchführen läßt. Im allgemeinen Teile der chemischen Technologie interessieren uns die kosmetischen Pulver noch ganz besonders als unmittelbares Ausgangsmaterial zur Herstellung plastischer Massen (Pasten), die im folgenden Kapitel ganz ausführlich behandelt werden sollen.

Pasten und plastische Massen.

Im allgemeinen verstehen wir unter Pasten solche Massen, deren Grundlage trockene Pulver bilden, welche mit Hilfe eines schlüpfrigen und möglichst bindetfähigen Vehikels auf Pastenkonsistenz gebracht worden sind, wobei die Plastizität dieser Pasten je nach dem Verwendungszweck mehr oder weniger ausgesprochen zutage tritt. Während also, wie bereits erwähnt, die zur Herstellung der trockenen Pulver geeigneten Gemische als eigentliche Basis für die Herstellung plastischer Massen in Frage kommen, werden als schlüpfrige, plastischmachende und bindende Vehikel in der Hauptsache Schleime (mit oder ohne Glyzerin), Emulsionen, fette Öle, Wachse, Sirupe u. a. verwendet.

Die Zugabe solcher Vehikel ist allerdings nur in den Fällen ganz unerlässlich, wo die pulverige Basis keine solchen Stoffe enthält, die selbst eine gewisse Plastizität der Masse hervorrufen, wenn dieselben mit einer wäßrigen Flüssigkeit¹⁾ verrieben bzw. erwärmt werden, wie dies z. B. für die Pulvermischungen, die Cerealienmehle

(mit hohem Klebergehalt), Stärke oder Mehle ölhaltiger Samen (Mandelmehl, Kastanienmehl u. a.) enthalten in Frage kommt.

Es hängt also in den letzterwähnten Fällen die Notwendigkeit der Zugabe eines plastischmachenden, schlüpfrigen bzw. bindenden Vehikels davon ab, ob die Menge dieser schon in dem als Basis dienenden Pulvergemische enthaltenen emulsions- oder schleimbildenden Stoffe ausreichend ist, um auch ohne Zugabe eines besonderen Vehikels die

gewünschte Plastizität zu erzielen, was allerdings nur in wenigen Fällen möglich sein dürfte.

Zur Herstellung der Pasten verwendet man vorteilhaft die Misch- und Knetmaschinen (siehe Abb. 20 u. 20a).

In praktischer Beziehung müssen wir streng unterscheiden zwischen eigentlichen Pasten und eigentlichen plastischen Massen, und sollen beide Körperklassen im nachstehenden ausführlich besprochen werden.

¹⁾ In diesen Fällen wäre das Wasser als eigentliches schleim- oder emulsionsbildendes Vehikel aufzufassen.

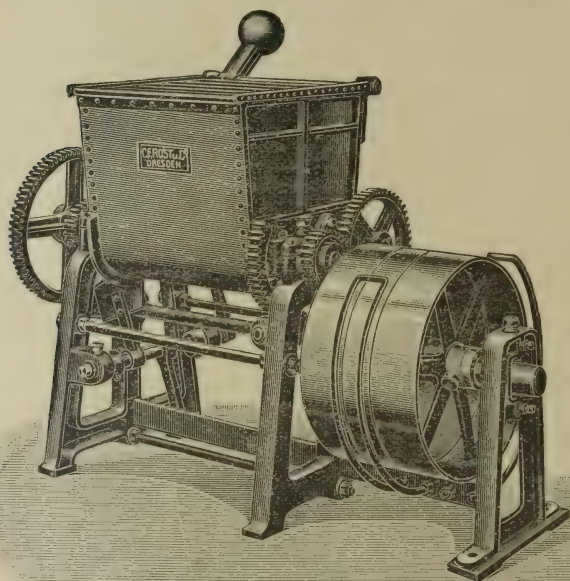


Abb. 20. Misch- und Knetmaschine.

1. Eigentliche Pasten.

sind solche plastische Massen, die relativ große Flüssigkeitsmengen enthalten und deren durch den Zusatz des Vehikels (Schleim, Wasser, Glyzerin u. a.) erzielte Konsistenz schon die Form darstellt, in der dieses Kosmetikum dauernd Verwendung finden soll, eine Beschaffenheit, die sich also in keinem Falle ändern darf.

Die einfachste Art der Herstellung der klassischen Pasta ist das Anreiben des trockenen Pulvers mit Glyzerin, jedoch sind die so erhaltenen Pasten oft recht wenig beständig und zeigen in vielen Fällen große Tendenz zur Abscheidung des Glyzerins, weshalb es zu empfehlen ist, das zu verwendende (bei diesen Pasten auch stets unentbehrliche) Glyzerin, vorerst mit einem schleimgebenden Körper zu einer Art Gallerte zu verarbeiten und diese flüssigheiße Gallerte als Vehikel für die Pasta zu benutzen.

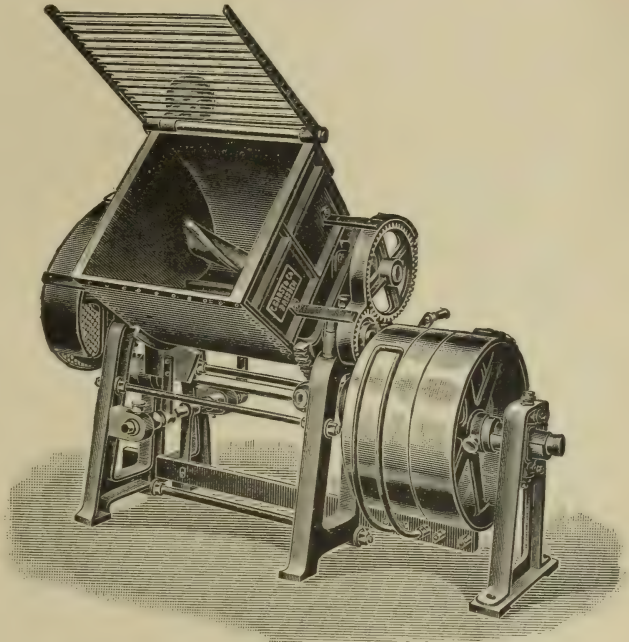


Abb. 20a. Dieselbe geöffnet zum Füllen.

Das Glyzerin spielt die für den Verwendungszweck der Pasten so erhebliche Rolle als hygroskopischer Körper, das Austrocknen an der Luft zu verhindern, ganz abgesehen von reiner Wirkung als schlüpfrigmachendes und die Plastizität verursachendes Agens.

Statt des Glyzerins können in manchen Fällen andere hygroskopische bzw. das Eintrocknen verhindernde und die Plastizität fördernde Agentien herangezogen werden, wie z. B. der Zuckersirup, Honig und in gewissen Fällen auch fette Öle, jedenfalls aber müssen die eigentlichen Pasten eine hygroskopische Substanz bzw. ein nicht eintrocknendes Öl enthalten, um vor dem Hartwerden geschützt zu sein, die alleinige Verwendung von Schleimen oder Emulsionen, die selbst keine hygroskopische Substanz, vor allem Glyzerin, enthalten, genügt also durchaus nicht, um wirklich dauernd plastische mehr oder minder weiche eigentliche Pasten zu erzeugen.

Jedenfalls aber ist das Glyzerin sicher das angenehmste und sicherste Agens, um Austrocknen zu vermeiden und um die Plastizität in sehr einfacher Weise auf jeden gewünschten Grad zu bringen, weshalb seine Verwendung (in Form von Glyzeringallerte u. dgl.) ganz besonders zu empfehlen ist.

Einige typische Beispiele mögen die Herstellung der eigentlichen Pasten veranschaulichen.

Schleimpaste mit Glycerin.

| | |
|------------------|-----------|
| Carragaheen-Moos | 1,5 kg |
| Wasser | 38 Liter. |

Hieraus bereitet man lege artis einen Schleim, paniert und fügt zu dem heißen Mucilago

Glycerin 28—30° Bé 5 Liter

unter gutem Umrühren hinzu, worauf man

| | |
|-----------------------------------|--------|
| kohlensauren Kalk, leicht präzip. | 8,5 kg |
| und kohlensaure Magnesia, leicht | 6 „ |

einrührt, um das Ganze in der Knetmaschine zu einem dünnen Teig zu kneten, worauf man passiert.

(Siehe Zahnpastakörper.)

Schleimpaste mit Zucker.

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Carragaheen-Moos | 1,5 kg |
| Wasser | 40,5 Liter |
| Würfelzucker | 4 kg |
| kohlensaurer Kalk, leicht präzip. | 9 „ |
| kohlensaure Magnesia, leicht | 8 „ |

Der Zucker wird in einem Teile des Wassers gelöst und mit dem Rest des Wassers ein Carragaheenschleim bereitet. Im übrigen verfährt man genau so wie oben bei der Glycerinpaste angegeben, und wird die Zuckerlösung statt des Glycerins dem Schleim beigerührt.

(Siehe Zahnpastakörper.)

Seifenpasta ohne Glycerin.

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| Wasser | 150 Liter |
| weiße neutrale Grundseife, getrocknet | 20 kg |
| kohlensaurer Kalk, leicht präzip. | 54 „ |
| kohlensaure Magnesia, leicht | 10 „ |

Man löst die Seife in dem Wasser auf, gibt die Pulver hinzu und rührt, bis die Masse glatt geworden ist. Diese Pasta ist heiß vollständig flüssig, ist also sehr leicht ohne Kneten nur durch einfaches Rühren herzustellen.

Schließlich gießt man durch ein Sieb und läßt unter öfterem Rühren erstarren.

In gut verschlossenen Gefäßen ist diese Paste lange haltbar, es ist jedoch zu empfehlen einen Teil des Wassers durch Glycerin zu ersetzen, um auch auf die Dauer ein Austrocknen zu verhüten (15—20% des Körpers).

2. Eigentliche plastische Massen.

Als solche bezeichnet man zähe Pasten oder Teige, die dazu bestimmt sind, ausgerollt und zu Täfelchen (Pastillen) ausgestochen zu werden, oder aber als Stangen, Pillen, Konusse oder Gebilde beliebiger Form in trockener Form zur Anwendung gelangen (Räucherpastillen, Mundpillen, Räucherkerzchen, Crayons, Steine zum Polieren der Nägel usw.).

Die hier in Frage kommende Plastizität solcher Massen ist also stets eine viel geringere als die der eigentlichen Pasten und wird niemals bis fast zur Creme-

konsistenz getrieben, wie dies bei den weichen Pasten der Fall ist. Da diese eigentlichen plastischen Massen schließlich in trockener Form in den Handel kommen, so muß deren Plastizität nur eine vorübergehende sein und darf die Masse keinesfalls stark hygroskopische Substanzen, wie Glyzerin u. a., die ein Austrocknen verhindern, in größerer Menge enthalten.

Die annähernd richtige Konsistenz für diese Art Pasten ist die des Brotteiges und die zu ihrer Herstellung wohl am meisten verwendeten Vehikel sind wäßrige Schleime, deren Hauptzweck neben der Verleihung einer vorübergehenden Plastizität, das Zusammenhalten der trockenen, lockeren Grundmasse darstellt, um im getrockneten Zustande ein Auseinanderfallen der fassonierten Kosmetika zu vermeiden.

Ferner sind auch als plastische Massen aufzufassen gewisse Pulvermischungen, die eine kleine Menge hygroskopischer Substanzen oder klebender Bestandteile enthalten (Zuckerpulver, Gummipulver, Wachs usw.), die aber lediglich durch Anwendung sehr starken Druckes vom Zustande des lockeren Pulvers direkt in komprimierte, fassonierte Täfelchen (Tabletten) verwandelt werden können, so daß sich also, im Interesse einer genauen internen Differenzierung der eigentlichen plastischen Massen, folgende Definition empfehlen dürfte:

Als eigentliche plastische Massen sind aufzufassen:

a) Pasten- resp. teigförmige nicht hygroskopische, knetbare Massen von vorübergehender, aber auch äußerlich erkennbarer Plastizität, die dem Austrocknen unterworfen sind, die aber auch in scharf getrocknetem Zustande nicht zerfallen, sondern kompakt bleiben, zur Verarbeitung in Teigform bestimmt sind und so durch Ausstechen, Ausrollen oder Formen bei schwachem Druck nach Belieben fassonierte Gebilde liefern können, also nicht zur Komprimierung unter hohem Druck¹⁾ oder durch plötzlichen Schlag bestimmt sind (Masse für Pastillen, Pillen, Steine u. a.).

b) Pulverförmige plastische Massen, von lockerem Gefüge ohne ersichtliche Plastizität, ausschließlich zur Komprimierung unter hohem Druck oder plötzlichen Schlag bestimmt und nur auf diesem Wege gut komprimierte, kompakte Tabletten liefernd (Tablettenmasse).

Zum Komprimieren dieser lockeren Pulver sind also in allen Fällen besondere Pressen mit entsprechenden Stempeln und Formen nötig und werden wir auf diese im nächsten Kapitel noch zurückkommen. Zusammenfassend bemerken wir zum Schlusse dieses Kapitels nochmals folgendes:

Während also für die pastenförmigen plastischen Massen die Brotteigkonsistenz und die Knetbarkeit mit der Hand erforderlich ist, was ihrer mehr manuellen Verarbeitung (Ausrollen, Ausstechen usw.) entspricht, sollen im Gegenteil die zur Herstellung der komprimierten Tabletten verwendeten Massen lockere Pulver darstellen, also gerade nur diejenige Plastizität besitzen, die zur Komprimierung in der Presse unter hohem Druck nötig ist, um kompakte Tabletten zu erhalten, sie dürfen also keinesfalls viel Wasser²⁾ enthalten oder schmierig sein.

Im Anschlusse an das Kapitel „Plastische Massen“ wollen wir gleich die

Fassonierten Kosmetika

in ihren Hauptformen einer eingehenden Besprechung unterziehen.

¹⁾ Auch Teige lassen sich in Pressen spezieller Konstruktion durch leichtes, allmähliches (nicht plötzliches) Komprimieren in Pastillen verwandeln, ja selbst klebrige Massen, wenn der Stempel und die Matrize während des Pressens mit einem indifferenten Pulver bestreut werden.

²⁾ Diese Pulver können allenfalls ganz schwach mit Wasser angefeuchtet werden.

Unter obiger Bezeichnung fassen wir alle diejenigen kosmetischen Mittel zusammen, die althergebrachterweise oder gewissen Notwendigkeiten Rechnung tragend, in ganz bestimmten Formen in den Handel kommen und als solche der Form nach mit gewissen rein pharmazeutischen Präparaten identisch sind.

Zunächst interessieren uns nur die mit Hilfe der in vorstehendem Kapitel beschriebenen plastischen Massen hergestellten Spezialitäten, nämlich:

1. Pastillen.

Diese werden aus entsprechend präparierten Teigen hergestellt, und zwar indem der gut ausgerollte Teig entweder mit dem bekannten Pastillenstecher ausgestochen wird, oder aber in speziell hierzu konstruierten Maschinen bei mäßigem Druck zu Pastillen geformt wird.

In kosmetischer Hinsicht kommen hier vor allem Räucherpastillen, Schminke-
täfelchen, Pudertäfelchen, Pudersteine usw. in Betracht.

2. Stifte, Steine und ähnliche Formen

werden in analoger Weise wie die Pastillen durch Ausrollen von Teigen und beliebiger Formen hergestellt. Auch durch Pressen lassen sich beliebige Formen herstellen.

3. Tabletten.

Diese werden in geeigneten Maschinen unter starkem Druck aus lockeren Pulvern geformt. Beistehend geben wir zwei Abbildungen solcher Tablettenpressen (Abb. 21 und 21a), die von vielen Fabriken in höchster Vollendung und außer-

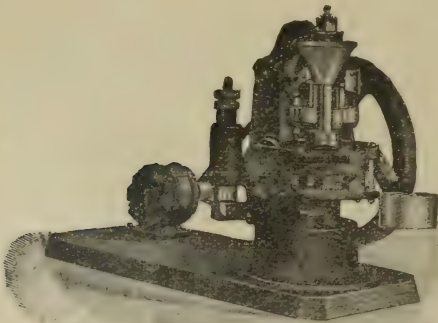


Abb. 21. Tabletten-Handpresse.

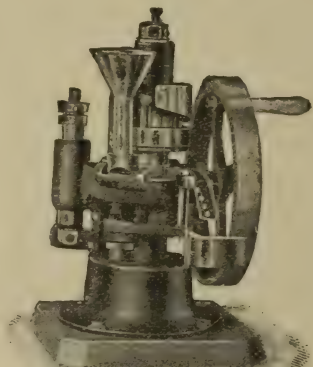


Abb. 21a. Große Tabletten-Handpresse mit automat. Fülltrichter.

ordentlicher Leistungsfähigkeit gebaut werden. Eine wirklich gut brauchbare Presse dieser Art muß ein genaues Dosieren des Pulvers mit Hilfe eines automatisch eingestellten Fülltrichters (Abb. 21a) ermöglichen.

In kosmetischer Beziehung kommen in Tablettenform in Betracht u. a.: Mundwassertabletten, Badezusatztabletten, Räuchertabletten.

4. Pillen.

Diese werden wie die Pastillen aus knetbaren Teigen hergestellt und diese Teige zunächst mit der Strangpresse zu dünnen Stäben ausgeformt, um alsdann

mit der Hand oder besser einer Maschine (Abb. 22) zu kleinen Kügelchen ausgerollt zu werden.

In manchen Fällen kommt auch ein Überziehen der Pillen mit Blattsilber in Frage, welches leicht mit Hilfe einer Dragiermaschine zu bewerkstelligen ist (Abb. 23).

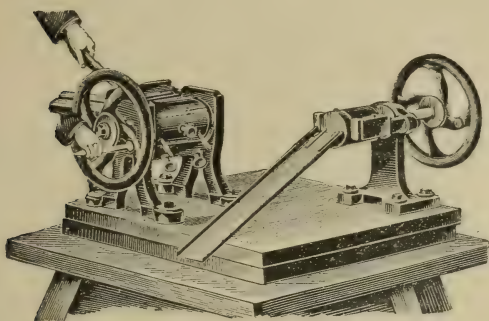


Abb. 22. Pillenpresse und Ausrollmaschine.

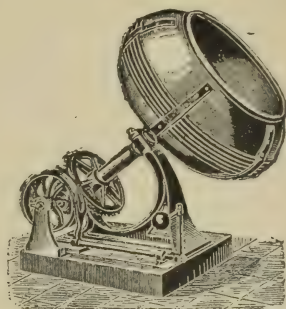


Abb. 23. Dragier-Maschine.

Kosmetisch interessant sind vor allem Mundpillen (Cachous).

Auch Stangen und Stifte lassen sich leicht mit der Pillenstrangpresse herstellen.

Außer diesen auf Basis plastischer Massen hergestellten Fassonkörpern kommen an dieser Stelle auch noch andere Kosmetika bestimmter Form, erhalten durch Ausgießen schmelzbarer Materialien, vor allem festen Fettkörpern in geeignete Hohlformen, in Betracht.

Es werden auf diese Weise fette Stangenpomaden, Stangenfettschminken, Augenbrauenstifte, Nagelpolierstifte u. a. hergestellt und können viele derselben, die als „Crayons“ zugespitzt verlangt werden, entweder in besondere Formen, die die Spitze gleich mitformen, ausgegossen werden, oder aber nachträglich zugespitzt werden.

Auch Migränestifte werden in analoger Weise hergestellt, ferner auch die Rasier-Alaunsteine (durch Gießen geschmolzenen Alauns in Eisenformen), soweit diese letzteren nicht besser aus großen Alaunblöcken ausgesägt werden.

Salze.

Salze in kristallinischer Form kommen nur in recht vereinzelten Fällen in der Kosmetik zur Verwendung, und zwar als Ammoniumkarbonat oder Natriumsulfat für Riechsalz und als schön kristallisiertes kohlensaures Natron oder Kochsalz für parfümierte Badeszusätze (Badesalze). Als kosmetische Salze könnten auch allenfalls die künstlichen Quellensalze und spezielle Gemenge für medizinische Bäder betrachtet werden, was wir hier nur kurz erwähnen wollen.

Wir sind am Ende des allgemeinen Teiles der chemischen Technologie der Kosmetika angelangt, jedoch erschien es uns angebracht, gewissermaßen als Übergang zum speziellen Teil der allgemeinen Methoden der Konservierung, Färbung und Parfümierung der kosmetischen Mittel zu gedenken, deren hauptsächlichste Momente wir in den folgenden beiden Kapiteln niedergelegt haben.

Konservierung der kosmetischen Mittel.

Viele der kosmetischen Mittel sind dem Verderben unterworfen, sei es nun, daß sich diese Veränderung durch Pilzgärung oder durch Ranzidität der verwendeten

Fettkörper äußert, seien es andere Gründe oder schließlich die Folgen fehlerhaften Arbeitens, die an dieser Zersetzung schuld sind.

Während natürlich solchen durch fehlerhaftes Arbeiten verursachten Veränderungen nur durch die größte Aufmerksamkeit beim Arbeiten vorgebeugt werden kann, ist es andererseits leicht möglich, die durch Fäulnis oder andere zersetzende Prozesse verursachten Schäden durch Zusatz geeigneter antiseptischer Mittel zu verhüten, eine Vorsichtsmaßregel, deren Nichtbeachtung sehr viel Arbeit illusorisch machen kann, also in allen Fällen berücksichtigt werden muß.

Wäßrige oder schwach alkoholische Auszüge von Drogen.

Man füge per Liter ca. 2 g Benzoessäure oder benzoesaures Natron zu. Auch Salicylsäure¹⁾ kann verwendet werden.

Schleime und ähnliche Produkte.

Im allgemeinen setzt man zur Konservierung für je 100 g verwendeten trockenen Gummi ca. 3 g Benzoessäure oder 2 g Formalin zu.

Für Gelatineschleim, der besonders rasch verdirbt, gibt man für je 100 g verwendete, trockene Gelatine 6 g Formalin zu.

Carragheenschleim.

Für je 100 kg Schleim gibt man zu:

(Schleim mit 2% Moos) 350 g Formalin
 „ „ 4% „ 500 g

Emulsionen.

pro Liter 2 g benzoesaures Natron
 oder 4 g Fluorammonium
 oder 10 g Borax.

Cremes und Pomaden.

a) Stearate per kg 2 g benzoesaures Natron oder für je 100 g Stearin 3—4 g Borax.

b) Pomaden (Cold-Creams usw.) per kg 5—10 g Borax und 15 ccm Benzoe-tinktur oder 2 g benzoesaures Natron.

Allgemeine Methoden der Parfümierung.

Es liegt wohl auf der Hand, daß der beschränkte Raum des vorliegenden Werkes es nicht gestatten kann auf die rein parfümerie-technische Seite der Kosmetik, anders, als nur dokumentarisch und in summarischer Weise einzugehen.

Im übrigen werden wir im speziellen Teile noch Gelegenheit haben, auch die rein parfümerie-technische Seite der Kosmetik beim Parfümieren alkoholischer Lösungen (Extraits) und anderer Vehikel kurz zu beleuchten.

Parfümieren rein alkoholischer Lösungen.

Dasselbe macht, rein technisch gesprochen, keine Schwierigkeiten, da alle isolierten Riechstoffe (abgesehen von Beimischungen wie Stearopten des Rosen-

¹⁾ Im allgemeinen ist Benzoessäure vorzuziehen, weil die Salizylsäure häufig zu Verfärbungen Anlaß gibt.

öles u. a.) in beliebiger Menge in Alkohol löslich sind. Worauf nur kurz hinzuweisen ist, ist, daß rein alkoholische Lösungen längere Zeit lagern müssen, ehe der gewünschte Geruchseffekt zum Ausdrucke kommt.

Verdünnter Alkohol (ca. 50% Wasser).

Hier ist natürlich zu beachten, daß nur relativ geringere Mengen Riechstoffe in verdünntem Alkohol löslich sind. In vielen Fällen können hier auch mit Vorteil terpen- und sesquiterpenfreie ätherische Öle herangezogen werden, die bedeutend löslicher in verdünntem Alkohol sind, als einfache, terpenhaltige ätherische Öle. Gebrauch von Benzoe-Tolubalsam, Styraxtinktur u. ähnl. ist zu vermeiden, weil hierdurch bleibende emulsionsartige Trübungen entstehen, die auch durch Filtrieren fast nicht beseitigt werden können.

Die Verwendung von Heliotropin ist nur in geringem Maße möglich, weil dieses häufig zu braunen Verfärbungen Anlaß gibt. Besonders stark tritt diese Braunfärbung bei alkalischen Flüssigkeiten (Haarwässer mit Alkalizusatz) auf und ist bei diesen sowohl Heliotropin wie auch Cumarin und Vanillin wegzulassen, da auch diese letzteren Braunfärbung verursachen.

Übrigens tritt die Braunfärbung auch bei neutralen Flüssigkeiten, bei Verwendung von Heliotropin, Cumarin oder Vanillin häufig auf, wenn der Alkoholgehalt unter 30% beträgt.

Wäßrige Lösungen

können nur relativ schwach parfümiert werden, da die Mehrzahl der Riechstoffe nur in sehr bescheidenem Maße in Wasser löslich sind.

Trockene Pulver.

Diese können mit allen bekannten Riechstoffen parfümiert werden. Bemerkenswert ist, daß eine relativ geringe Menge Riechstoff genügt, um diese Pulver selbst sehr stark zu parfümieren.

Cremes.

Fette Cremes ohne Alkaligehalt können mit allen Riechstoffen parfümiert werden. Verseifte Cremes (Stearinemulsionen u. a.) dürfen nicht mit Vanillin, Cumarin oder Heliotropin parfümiert werden, weil bräunliche Verfärbung zu befürchten wäre, ferner sind Jasminöl und manche andere echte oder synthetische Produkte zu vermeiden, die ebenfalls die schön weiße Farbe der Cremes beeinträchtigen würden. Ein analoges Verhalten zeigen auch die nicht neutralen Seifen, ja selbst ausgesalzene Seifen können mit den oben erwähnten Riechstoffen Verfärbungen geben, worauf hier nur ganz kurz hingewiesen werden soll.

Seifen.

Die Parfümierung der Toiletteseifen auf mechanischem Wege, auf die wir im speziellen Teil der Kosmetik nochmals zurückkommen werden, bietet, abgesehen von der Auswahl der Riechstoffe für weiße Seife und der natürlich auch hier sehr ins Gewicht fallenden Erfahrung und parfümerie-technischen Gewandtheit keine besonderen Schwierigkeiten, da alle Sorten Riechstoffe hier verwendbar sind. Bei der Parfümierung der auf kaltem oder halbwarmem Wege bereiteten Leimseifen kommen ganz bestimmte Regeln in Frage, und können hier keineswegs alle Riechstoffe Verwendung finden, da viele durch die starke Alkalinität und die Selbsterhitzung der Seife zerstört werden.

Allgemein interessant ist die Tatsache, daß ein und derselbe Riechstoff, mit verschiedenem Vehikel (Alkohol, Seife, Puder usw.) angewendet, ganz verschiedene geruchliche Effekte geben kann.

So geben auch synthetische Riechstoffe minderwertiger Art, die in alkoholischer Lösung unverwendbar wären, oft recht gute Resultate bei der Seifenparfümierung.

Die künstliche Färbung der Kosmetika.

Während bei gewissen kosmetischen Mitteln die Färbung eine natürliche ist und durch Verwendung gewisser färbender Ingredienzien bedingt ist (z. B. Gelb- oder Braunfärbung durch Balsame, Grünfärbung durch alkoholische Auszüge chlorophyllhaltiger Pflanzenteile usw.) müssen wieder andere, vor allem die sich in Form von Lösungen im Handel befindlichen Kosmetika oft künstlich gefärbt werden.

Hier spielt die klassische Überlieferung und die Gewohnheit des Konsumenten eine erhebliche Rolle, ein Umstand, auf den wir im Kapitel „Die Ausstattung der Kosmetika und ihre kommerzielle Verwertung“ noch zurückkommen werden, so daß sich also eigentlich oft für diese oder jene Färbung keine irgendwie praktisch begründete Notwendigkeit ergeben dürfte, als die dem Geschmacke des Abnehmers Rechnung zu tragen.

Daß diese vom rein kommerziellen Standpunkte aus nicht vernachlässigt werden darf und ihr in allen Fällen in weitgehendster Weise Rechnung getragen werden muß, sei hier nur kurz als Tatsache erwähnt, wir werden dieselbe im Kapitel „Ausstattung usw.“ noch eingehender zu beleuchten haben.

Inwieweit durch solche künstliche Färbungen eine — sicher harmlose — Täuschung des kaufenden Publikums beabsichtigt wird, wollen wir hier nicht näher untersuchen, doch liegt die Vermutung nahe, daß speziell der Parfumeur beispielsweise durch das Grünfärben einer natürlich farblosen, nur mit ätherischen Ölen und anderen isolierten Riechstoffen hergestellten Lösung, den Eindruck erwecken will, als sei dieselbe durch Extraktion chlorophyllhaltiger Pflanzenteile hergestellt.

Wie dem auch sei, in vielen Fällen ist eine künstliche Färbung vieler kosmetischer Mittel notwendig und wollen wir uns nunmehr in ganz summarischer Weise mit den hier in Betracht kommenden praktischen Methoden resp. den zur Färbung der Kosmetika dienenden Farbstoffen beschäftigen.

Was zunächst die hierzu verwendeten Farbstoffe selbst anlangt, so wurden diese bereits im Rahmen dieses Werkes in einem gesonderten Kapitel ausführlich besprochen, ganz allgemein sei, diese Farbstoffe betreffend, hier noch folgendes bemerkt.

Die zum Färben selbst schwach alkalischer Kosmetiken bestimmten Farben müssen alkalische sein, d. h. sie dürfen die ursprünglich den Kosmetiken erteilte Färbung auch auf die Dauer nicht verändern.

In vielen Fällen kommt auch die Verwendung säureechter Farbstoffe in Frage, speziell die Herstellung alkoholischer Parfümerien, wo sehr häufig Riechstoffe von ausgesprochen saurem Charakter Verwendung finden.

Das Ideal eines zum Färben der kosmetischen Mittel verwendeten Farbstoffes wäre jedenfalls ein solcher, der sowohl gegen Säuren wie gegen Alkalien völlig indifferent wäre, wie solche denn auch im Handel anzutreffen sind.

Was nun die Lichtbeständigkeit der Farbstoffe anlangt, so kann man an die weitaus größte Mehrzahl der uns zur Verfügung stehenden nur die Anforderung stellen, daß sie möglichst lange dem farbzerstörenden Einflusse des Tageslichtes widerstehen, auf die Dauer, namentlich bei längerer Einwirkung sehr grellen Tages-

lichtes (in Schaufensterauslagen usw.) werden fast alle künstlichen Färbungen von kosmetischen Mitteln, die sich in transparenten Behältern befinden, zerstört.

Bezüglich der Ansprüche an die Löslichkeit der hier in Betracht kommenden färbenden Materialien, so sind dieselben je nach der Art der Kosmetiken recht verschieden.

Für Lösungen oder andere fettfreie Kosmetika beliebiger Form und Konsistenz kommt eine gleichzeitige Löslichkeit der Farbstoffe in Wasser und Alkohol in Frage, während für fetthaltige Kosmetika natürlich ausschließlich fettlösliche Farbstoffe verwendet werden müssen.

Die uns zur Färbung der Kosmetika zur Verfügung stehenden Farbstoffe sind sehr mannigfacher Natur und entstammen teils dem Pflanzen-, teils dem Tierreiche, teils sind sie mineralischer Natur oder aber auf organisch-synthetischem Wege gewonnen und ist speziell durch den mächtigen Fortschritt der Erforschung der Anilinfarbstoffe die Variationsmöglichkeit der künstlichen Färbungen schier ins Unendliche gestiegen.

Aus diesem Grunde bedient sich auch der moderne Kosmetiker, abgesehen von einigen Farbstoffen pflanzlicher oder tierischer Herkunft, in der Hauptsache der Anilinfarben, die neben ihrer prächtigen Farbwirkung auch noch den nicht zu unterschätzenden Vorzug großer Ausgiebigkeit haben, während Farbstoffe mineralischer Natur, ihrer geringen Ausgiebigkeit halber, nur in speziellen Fällen Verwendung finden.

Jedenfalls ist die sorgfältige Auswahl eines geeigneten, der Art des betreffenden Kosmetikums angepaßten Farbstoffes von nicht zu unterschätzender Bedeutung, kann doch allein durch einen nicht geeigneten Farbstoff, der beispielsweise schon nach kurzer Zeit dem betreffenden Präparat eine häßliche Färbung verleiht, viel sonst sorgfältige und vorzügliche Arbeit illusorisch gemacht werden, und allein eine solche Mißfärbung kann den Ruf eines kosmetischen Mittels dauernd vernichten.

Es versteht sich wohl von selbst, daß, abgesehen von jenen kosmetischen Mitteln, die eine Färbung der Applikationsstelle bewirken sollen, wie z. B. Schminken die nur für das Auge bestimmte künstliche Färbung der Kosmetika nur in diskreter Weise vorgenommen werden soll, so daß diese Präparate also keineswegs die Applikationsstelle oder die Wäsche färben können.

Eine Ausnahme machen hier nur die roten Mundwässer, bei denen man eine kräftige Färbung geben kann, auch manche Nagelpoliermittel können stärker gefärbt werden, wie denn gerade solche in vielen Fällen, indes nicht immer, auch die Wirkung einer leichten Schminke haben sollen.

Abgesehen davon, daß die Färbung im allgemeinen niemals zu stark zum Ausdruck kommen soll, soll dieselbe auch stets in einer dem Auge wohlgefälligen Nuance gehalten sein und der Eigenart des Artikels, vor allem aber der klassischen Überlieferung resp. dem Geschmack des Abnehmers Rechnung tragen. Auch soll sie mit dem Grundton der Etikette harmonisieren, ein Punkt, auf den wir im Kapitel „Ausstattung“ noch ausführlicher zurückkommen werden.

Wir glauben in vorstehendem die bei der Färbung der kosmetischen Mittel zu beachtenden Hauptpunkte hinreichend beleuchtet zu haben und wollen jetzt nur noch die zur Färbung der kosmetischen Mittel hauptsächlich verwendeten Farbstoffe kurz erwähnen.

Von Anilinfarben können selbstverständlich nur solche verwendet werden, die behördlich als giftfrei anerkannt sind und auch zum Färben von Nahrungsmitteln gestattet sind.

Gelbe Farben: Gelbe Anilinfarben (z. B. Naphtolgelb, Uraningelb), Curcuma, Safran, Karamel u. a.

Speziell der Karamel wird hier für Lösungen ungemein häufig verwendet und gestattet selbst dunkle Färbungen, ohne die Lösung abfärbend zu machen.

Zu beachten ist, daß nur der aus Rohrzucker hergestellte Karamel auch in konzentriertem Alkohol löslich ist, während der aus Invertzucker (Kartoffelsirup) bereitete nur zur Färbung wäßriger oder sehr stark mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösungen verwendet werden kann.

Rot (Rosa): Rhodamin, Eosin u. a. Diese werden hauptsächlich, außer Schminken, auch zur Färbung von Pudern und Pasten benutzt, zur Färbung von Lösungen sind sie, der stark grünlichen Fluoreszenz halber, nicht verwendbar.

Cochenilletinktur (Karminlösung), Alkannawurzeltinktur u. a. kommen ebenfalls zur Verwendung.

Blau: Indigokarmin und diverse Anilinfarbstoffe; ferner Ultramarinblau, Berlinerblau u. a.

Violett: Methylviolett und andere Anilinfarbstoffe; ferner Orseilleextrakt, welcher mit Gelb kombiniert schön dunkelrot färbt (Eau de Quininefärbung).

Ferner kommen hier Gemische aus blauen und roten Farbstoffen in Frage.

Grün: Gemisch von Gelb und Blau oder vor allem Chlorophyll (Blattgrün).

Braun: Karamel, Anilinfarbstoffe sowie Siennaerde, Kaßler Braun u. a.

Schwarz: Kienruß.

Was die Färbung fetter Kosmetika anlangt, so existieren zahlreiche fettlösliche Anilinfarbstoffe, die sehr gut geeignet sind.

Von natürlichen Farbstoffen verwendet man Alkannawurzel oder Alkannin zur Rotfärbung, Chlorophyll fettlöslich zur Grünfärbung der Fette.

Auch durch mineralische Beimengungen wie Siennaerde, Ultramarinblau usw. können Fette gefärbt werden (Stangenpomaden) oder durch Kienruß (Lampenschwarz).

Spezielle chemische Technologie der Kosmetika.

In diesem Teile der Technologie der Kosmetika haben wir nur mit den klassischen Formen der kosmetischen Spezialitäten mannigfachster Art, wie sie im Handel anzutreffen sind, zu tun und werden in großen Zügen die Eigenart dieser Mittel sowie die speziellen Methoden ihrer Herstellung so eingehend als hier möglich besprechen.

Abgesehen von vereinzelt Fällen, wo dies zur Erläuterung der Eigenart des Produktes nötig erschien, haben wir von Parfümierungsvorschriften Abstand genommen, weil die Parfümierung solcher Kosmetika besser dem Ermessen des Praktikers überlassen bleibt und von individuellem Empfinden und anderen Gesichtspunkten rein parfümerie-technischer Natur abhängig sind, die wir später im Kapitel „Spezielle Parfümierungstechnik“ kurz beleuchten werden.

Eigentliche Parfüms.

(Eaux de senteur, Extraits pour le mouchoir.)

Diese rein olfaktorisch wirkenden Kosmetika stellen eine Klasse für sich dar und erfordert deren regelmäßige Bereitung große Erfahrung und eingehende Kenntnis der Wirkung der einzelnen Riechstoffe untereinander.

Wie wir bereits in der Einführung zum Ausdruck gebracht haben, versagt hier jedes rein wissenschaftliche Moment, ein solches kann nur helfend, aber niemals ausschlaggebend intervenieren, denn die Parfümierung ist eine Kunst im vollsten

Sinne des Wortes und individuelle Veranlagung mit manueller Geschicklichkeit sind hier allein maßgebend.

In chemisch kosmetischer Hinsicht sind diese Extraits alkoholische Lösungen ätherischer Öle, Blütenöle oder anderer Riechstoffe, bei denen nach längerem Lagern der Alkoholgeruch gänzlich verschwindet, wenn, was absolut notwendig ist, nur ganz feiner Alkohol (am besten aus Weintrauben gewonnen, Esprit de vin) verwendet wurde.

Systematisch betrachtet setzen sich die Extraits aus drei Elementen zusammen, nämlich aus der Basis, dem Adjuvans und dem Fixateur.

Die Basis setzt sich aus mehreren Riechstoffen zusammen, die dem Extrait die beabsichtigte, charakteristische Note erteilen, das Adjuvans enthält gewisse Riechstoffe oder Ingredienzien, die ein kräftigeres Hervortreten der Hauptnote bewirken sollen, während dem Fixateur die Aufgabe zufällt, gewisse, von Natur sehr flüchtige Gerüche entsprechend zu fixieren, also auch, nach der Verflüchtigung des spirituösen Vehikels, auf der Applikationsstelle festzuhalten.

Die zu verwendende Base und das Adjuvans sind je nach der Geruchsnote sehr variabel und müssen untereinander eine völlige Geruchsharmonie besitzen. Als Fixateure werden hauptsächlich Moschus, Ambra, Zibeth, Benzoe, Tolubalsam, Styrax, Perubalsam u. a. verwendet, jedoch bestehen auch hier auf Erfahrung begründete Harmoniegesetze, deren Nichtbefolgung nur zu Enttäuschungen führen kann.

Interessant ist es, daß zwischen den einzelnen Riechstoffen sowohl harmonische wie abstoßende Beziehungen existieren, und erklärt sich so die Tatsache, daß ein Gemisch von mehreren, jede für sich allein wohlriechenden Substanzen, wenn der zur Erzeugung des als wohlriechend beabsichtigten Gesamteffektes nötige Akkord unter den einzelnen Komponenten fehlt, ein weniger gut, ja oft unangenehm riechendes Produkt erzeugt werden kann, eine Tatsache, die, trotz allerhand gewagter Theorien, immer noch der Aufklärung harrt.

Immerhin existieren gewisse elementare Begriffe, auch in der reinen Parfümerie, die sich in gewissem Sinne zu Regeln zusammenfassen lassen, um wenigstens eine gewisse Methodik in das Wesen der Parfümerie zu bringen, es würde uns jedoch zu weit führen und den beschränkten Rahmen unserer Abhandlung erheblich überschreiten, wollten wir uns hierüber auf nähere Details einlassen, die für sich allein schon ein Kompendium recht stattlichen Inhaltes ergeben würden, sollten sie nur einigen Anspruch auf Vollständigkeit erheben können.

Wir beschränken uns daher auf die Angaben mehr allgemeiner Art, wie wir sie vorstehend gemacht haben, welche nur einen rein informatorischen Zweck verfolgen können und sollen, weil ja schließlich auch die Herstellung der Extraits, als reines Parfümerieerzeugnis, ein Spezialgebiet darstellt, das nicht im engeren Rahmen der wissenschaftlichen Kosmetik nach nüchtern-methodischen Prinzipien behandelt werden kann.

Wir wollen aber, mit dieser hier nur oberflächlich durchgeführten Beschreibung der Parfümierungsmethoden, auf die wir übrigens später nochmals zurückkommen werden, keineswegs etwa zum Ausdruck bringen, daß der eigentlichen Parfümeriekenntnis im allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle in der Kosmetik zukommt; ganz im Gegenteil kommt der zweckmäßigen Parfümierung der Kosmetika unserer Ansicht nach ein nicht unwesentliches Verdienst an deren Gesamtwirkung zu, weil der Wohlgeruch die Verwendung eines kosmetischen Mittels stets angenehmer macht und so auch die Einführung desselben erheblich erleichtert, soweit nicht der Wohlgeruch, wie bei den rein olfaktorisch wirkenden Kosmetiken, die Hauptrolle spielt.

Eaux de Cologne: Die unter diesem Namen im Handel anzutreffende alkoholische Lösung verschiedener ätherischer Öle galt in früheren Zeiten als eine Art Specificum miraculosum gegen allerhand Beschwerden. Modern-kosmetisch betrachtet kommt diesem altberühmten Hausmittel eigentlich nur eine rein olfaktorische Wirkung zu, abgesehen von einer therapeutisch nicht ganz belanglosen Verwendung als alkoholisches Einreibungs- bzw. Belebungsmittel bei nervösen Schwächezuständen.

Abgesehen von Variationen verschiedenster Art finden wir als klassische Bestandteile jedes guten Eau de Cologne das Bergamott-, das Zitronen- und das Neroliöl, durch deren Zusammenwirken die charakteristische Geruchsnote dieses Toilettewassers hervorgerufen wird.

Leider sind die Verhältniszahlen dieser drei Hauptbestandteile zueinander in der Literatur der zahllos zu nennenden Vorschriften dieser Art so willkürlich verschieden angegeben, daß es fast unmöglich erscheint, eine einigermaßen feststehende Proportion herauszufinden und haben wir in nachstehender Tabelle versucht, die üblichen Proportionen der zur Eau de Cologne-Bereitung verwendeten ätherischen Öle mit nicht allzu großen Divergenzen festzulegen.

| | I. | II. | III. |
|---|--------|--------|-----------|
| Bergamottöl | 1 Teil | 1 Teil | 1,5 Teile |
| Zitronenöl | 1 „ | 0,5 „ | 0,5 „ |
| Cedratöl | 1 „ | — | — |
| Neroliöl | 0,3 „ | 0,3 „ | 0,2 „ |
| Rosmarinöl | 0,1 „ | — | — |
| Lavendelöl | 0,2 „ | 0,2 „ | 0,2 „ |
| Pommeranzenöl, süß (Portugalöl) | — | 0,2 „ | 0,2 „ |

Die nach obigen Proportionen hergestellten Eaux de Cologne sind sehr guter Qualität und kommen den besten Handelsmarken sehr nahe.

Was die Herstellung der Eaux de Cologne im besonderen anlangt, so ist das wohl am meisten angewendete Verfahren, das der einfachen Auflösung der ätherischen Öle in Alkohol feinsten Qualität (frei von Fuselölen), der vorher je nach Bedarf mit Wasser verdünnt wurde. Für gute Sorten verwendet man einen Alkohol von ca. 80 Vol.-%, während man für billige Sorten bis auf 50 Vol.-% heruntergehen kann.

Die relative Menge des Gemisches ätherischer Öle, von der natürlich die Geruchsstärke abhängig ist, richtet sich nach der Stärke des Alkohols und ist in verdünntem Alkohol natürlich erheblich beschränkt. Die auch in verdünntem Alkohol in größerer Menge löslichen terpen- und sesquiterpenfreien Öle, deren Verwendung vielfach empfohlen wird, haben sich im allgemeinen weniger bewährt, weil das durch diese Öle erzielte Aroma nicht so kräftig zum Ausdruck kommt, wie bei einfachen ätherischen Ölen, und eine charakteristische Fadheit des Geruches aufweist.

Für wirklich feine Eau de Cologne-Sorten sollten nur echte Öle und nicht synthetische Nachbildungen sowie reinsten Weinsprit verwendet werden, auch ist eine mindestens 4—6 Monate dauernde Ablagerung erforderlich, um ein feines, abgerundetes Aroma zu erzielen. Von vielen Seiten wird auch die Destillation der alkoholischen Flüssigkeit als Grundbedingung zur Herstellung wirklich feiner Eaux de Cologne aufgestellt, eine Operation, die gewiß sehr gute Resultate zeitigt, aber zeitraubend und mit nicht unerheblichen Verlusten verbunden ist, weshalb die Ansichten über deren Zweckmäßigkeit wohl mit Recht sehr geteilt sein dürften.

Haarwässer.

Soweit es sich nicht um antiseptische, therapeutisch wirksame Spezialpräparate handelt, sind die Haarwässer als verdünnte Extraits aufzufassen, deren reinigende und die Kopfhaut erfrischende Wirkung vor allem auf ihren Gehalt an A

(50% im Mittel) zurückzuführen ist. Kosmetisch sicherlich sehr wirksam ist auch die beim Aufreiben auf die Kopfhaut ausgeübte leichte Massage und der Gehalt an gewissen ätherischen Ölen, denen, abgesehen von der rein geruchlichen Wirkung, auch ein wohltätiger Einfluß auf das Wachstum der Haare zukommen soll (z. B. Birkenknospenöl u. a.).

Eine besonders kräftig entfettende Wirkung kommt den alkalischen Haarwässern zu, die mit Zusatz von kohlensaurem Natron, Pottasche oder Borax hergestellt werden, oder aber in Form alkalischer Seifenlösungen im Handel anzutreffen sind.

Im nachstehenden geben wir zwei Herstellungsvorschriften für Haarwässer:

Eau de Quinine:

| | |
|---------------------|---------|
| Alkohol 94% | 600 ccm |
| Wasser | 400 „ |
| salzsaures Chinin | 0,5 g |
| Rosenöl, künstlich | 3 „ |
| Geraminöl, afrikan. | 1 „ |
| Vanillin | 0,5 „ |

Diese Eau de Quinine wird mit Orseilleextrakt und einem gelben Farbstoff dunkelweinrot gefärbt (Orseille allein färbt Violett, erst durch gleichzeitige Mitverwendung von Gelb werden rote Töne erzielt).

Die Orseille ist der einzige Farbstoff, der sich zur Färbung von Eau de Quinine eignet, Cochenilletinktur (Karminlösung) oder gar rote Teerfarbstoffe sind nicht geeignet, weil diese die Wäsche färben.

Bay-Rum.

| | |
|-------------------|---------|
| Alkohol 94% | 500 ccm |
| Wasser | 500 „ |
| Bay-Öl St. Thomas | 3 g |
| Rumessenz | 2 „ |
| Portugalöl | 1 „ |

mit Zuckercouleur (Karamel) rumbraun färben.

Um das Schäumen zu erhöhen, kann etwas Quillayatinktur o. A. zugesetzt werden.

Wir beschränken uns auf die Angabe dieser beiden Vorschriften, die die Art der Bereitung der Haarwässer, die an und für sich keine besonderen Schwierigkeiten bietet, nur kurz dokumentieren sollen. Auf die Herstellung von antiseptischen Haarwässern von mehr oder minder ausgeprägter therapeutischer Wirkung soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, dieselben sind von berufener Seite an einer anderen Stelle dieses Lehrbuchs ausführlicher behandelt worden.

Bemerken wollen wir nur noch, daß selbstverständlich auch Haarwässer mit Blumengeruch (Veilchen, Flieder usw.) leicht hergestellt werden können, unter Beobachtung der auch für die Komposition der Eaux de Senteur gültigen Regeln.

Da ihre Bereitung also in das Gebiet der reinen Parfümerie gehört, glaubten wir von einer Aufzählung von Herstellungsvorschriften für diese Blumenhaarwässer hier Abstand nehmen zu können, wobei auch der zur Verfügung stehende, nur beschränkte Raum sehr ins Gewicht fallen mußte.

Erwähnen wollen wir noch die zur energischeren Reinigung der Kopfhaut dienenden

Shampoooniermittel (Shampoings).

Diese mehr oder minder stark alkalischen Entfettungsmittel werden entweder in Form von stark schäumenden Lösungen (Seifenlösungen oder Infuse saponinhaltiger Materialien, wie Rad. Sapon. Cort. Quillayae u. a.) oder als Pulver in den Handel gebracht, einige Beispiele, die wir folgen lassen, mögen deren Eigenart erläutern.

Flüssiges Shampooing.

1. Weiße Schmierseife 100 g
 Pottasche 200 „
 dest. Wasser 2 Liter
 Alkohol 200 ccm

Parfüms q. s.

Die Seife wird mit der Pottasche in dem heißen Wasser aufgelöst und der Alkohol nach dem Erkalten zugesetzt.

2. Quillayarinde pulv. 40 g
 kochendes Wasser 500 ccm
 infundieren und zugießen:
 Ammonkarbonat 6 g
 Alkohol 500 ccm

Parfüms q. s.

Shampoo-Powder:

- Natriumbikarbonat 300 Teile
 Natriumkarbonat, kalz. 200 „
 gepulv. Kokosseife 500 „

Parfüms q. s.

werden gemischt und gesiebt.

Eaux de Beauté (Gesichtswaschwässer).

Diese kosmetischen Flüssigkeiten dienen vor allem zu Waschungen des Gesichtes und verfolgen meist den Zweck, die Haut von allerlei Unreinigkeiten zu befreien und so den Teint aufzufrischen.

In dieser Absicht macht man einen ausgiebigen Gebrauch von milden Alkalien, wie Borax oder Pottasche, deren wäßrige Lösung oft noch Glyzerin beigefügt wurde.

Hierher gehören eigentlich auch die Laites de Beauté (Jungfernmilch), emulsionsartige, milchige Flüssigkeiten, auf die wir an anderer Stelle noch ausführlicher zurückkommen werden, und die flüssigen Sommersprossenmittel, welche ebenfalls an gesonderter Stelle noch besprochen werden sollen.

Einige Vorschriften, die wir folgen lassen, mögen die Charakteristik dieser Kosmetika vor Augen führen.

Pulcherine:

- Pottasche 400 g
 dest. Wasser 2 Liter
 Orangenblütenwasser 1 Liter
 Alkohol 100 ccm
 Parfüms q. s.

Maitau:

- Borax 5 g
 Natriumthiosulfat 50 g
 Glyzerin 50 g
 dest. Wasser 850 ccm
 Eau de Cologne 50 ccm

Aromatische Essige (Vinaigres de Toilette).

Die Toilette-Essige dienen in der Hauptsache als Luftverbesserungsmittel der Wohnräume und wirken als solche beim Zerstäuben oder Verräuchern der aromatischen, essigsäurehaltigen Flüssigkeit.

Auch stark mit Wasser verdünnt und auf das Gesicht aufgetragen (z. B. durch Zusatz zum Waschwasser) sollen sie teintverbessernd wirken, infolge ihres Gehaltes an Benzoe-Tolubalsam u. a. während dem Gehalte dieser Kosmetika an Essigsäure und ätherischen Ölen eine erfrischende Wirkung auf die Haut und die Nerven zukommen dürfte.

Die zu Räucherzwecken verwendeten Essige sowie die zum Zerstäuben oder als Zusatz zum Waschwasser bestimmten Präparate dieser Art haben stets einen nicht unbeträchtlichen Alkoholgehalt, während die gewöhnlichen, rein wäßrigen Sorten kosmetisch eigentlich nur als Neutralisationsmittel nach dem Gebrauch alkalischer Seifen (z. B. beim Rasieren) in Frage kommen.

Der diesen Essigen nachgesagte kosmetische Effekt antiseptischer Natur, dürfte, soweit es sich nicht um Präparate handelt, die mit Zusatz wirkungsvoller Antiseptika bereitet wurden, ziemlich problematisch sein, während demselben eine angenehm erfrischende und belebende Wirkung auf die Nerven sicher nicht abzusprechen ist.

Im nachstehenden geben wir einige Vorschriften zur Bereitung der Toilette-Essige.

Vinaigre Virginal:

| | |
|--------------------|----------|
| Siam-Benzoe, pulv. | 100 g |
| starker Weinessig | 400 ccm |
| Alkohol 94% | 600 ccm. |

Man erhitzt im Wasserbade und läßt in gut verschlossenem Behälter 14 Tage lang mazerieren.

Vinaigre de Toilette:

| | |
|---------------|---------|
| Alkohol | 200 ccm |
| Wasser | 800 „ |
| Eisessig | 15 g |
| Labdanum-Harz | 5 „ |
| Bergamottöl | 5 „ |
| Zitronenöl | 2 „ |
| Vanillin | 3 „ |
| Essigäther | 2 „ |

Vinaigre Aromatique:

| | |
|-------------------------------|---------|
| Alkohol | 5 Liter |
| Wasser | 5 „ |
| Bergamottöl | 30 g |
| Zitronenöl | 30 „ |
| Portugalöl | 12 „ |
| Lavendelöl | 5 „ |
| Neroliöl | 5 „ |
| Benzoetinktur | 100 ccm |
| Tolutinktur | 50 „ |
| Nelkenöl | 3 „ |
| Eisessig | 150 „ |
| mit Karamel gelbbraun färben. | |

Toilettecremes (Cremes de Beauté).

Diese Kosmetika salbenartiger Konsistenz dienen, wie viele andere, vor allem dazu, die Haut der den Witterungseinflüssen ausgesetzten Körperteile vor schädigenden Einflüssen zu schützen oder eingetretene Schädigungen zu lindern resp. zu beseitigen (Sonnenbrand, Aufspringen usw.). Ferner erfolgt ihre regelmäßige Anwendung in dem Bestreben der Haut, auch in vorgerückteren Jahren jene Ge-

schmeidigkeit zu bewahren, die ihr im jugendlichen Alter eigen ist, um so durch Zuführung von resorbierbaren Fettstoffen die Epidermis geschmeidig und die subkutanen Fettpolster intakt zu erhalten, um das Schlaffwerden der Haut und die hierdurch verursachte Runzelbildung zu verhüten.

Inwieweit dieser gewünschte kosmetische Effekt durch die Anwendung der bekannten Toilettecremes überhaupt erreicht werden kann, ist eine oft umstrittene Frage, deren Lösung sich unserer Kompetenz entzieht und auf welche, da die z. B. Teintpflege durch Verwendung von Schönheitscremes aller Art, ein Gebiet berührt, auf dem die widersprechendsten Ansichten herrschen, hier nicht näher eingegangen werden soll.

Was nun die allgemeinen Herstellungsmethoden der Toilettecremes anlangt, so sind dieselben bereits im Kapitel „Kosmetische Fette und kombinierte Fettkörper“ eingehend behandelt worden und verweisen wir diesbezüglich auf das erwähnte Kapitel.

Wir können uns also hier auf eine dokumentarische Behandlung der einzelnen Cremearten beschränken, deren als bekannt vorauszusetzende Herstellungsmethoden wir nur durch einige Angaben spezieller Natur ergänzen wollen.

Cold-Creams: Die Bereitung dieser wasserhaltigen Cerate ist im allgemeinen Teil so erschöpfend beschrieben worden, daß sich weitere Angaben erübrigen. Zu bemerken wäre nur kurz, daß die Cold-Creams in der Mehrzahl der Fälle mit Rosen-geruch parfümiert in den Handel kommen.

Stearate und ähnliche emulgierte-Cremes.

Auch bezüglich der Herstellung dieser Cremegattung wurde bereits alles erschöpfend beschrieben, was hierauf Bezug hat, wir beschränken uns also darauf, an dieser Stelle noch einige Herstellungsvorschriften zu geben.

| | | |
|------------|-----------|---------|
| Hautcreme: | Stearin | 500 g |
| | Glyzerin | 1 kg |
| | Wasser | 2 Liter |
| | Pottasche | 50 g |
| | Borax | 20 „ |
| | Parfüms | q. s. |

Rasiercremes: Diese als Ersatz für Rasierseifenschaum bestimmten Präparate haben sich in letzter Zeit sehr stark eingebürgert.

| | | | | |
|-----------------|-----------|------------|-----------|--|
| Rasiercremes: | | | | |
| 1. Stearin | 20 kg | 2. Stearin | 25 kg | |
| Vaselinöl | 2 „ | Pottasche | 5 „ | |
| Ammoniak (0,96) | 10 „ | Glyzerin | 8 „ | |
| Wasser | 165 Liter | Wasser | 167 Liter | |

Die Rasiercremes sind also sehr stark wasserhaltige Stearate, bei deren Herstellung also ganz besonders die Verwendung von prima doppelgepreßtem Talgstearin, amorpher Struktur und sehr harter, spröder Beschaffenheit ins Gewicht fällt, weil nur solche Emulsionen, die auf Grundlage solch harten Stearins hergestellt wurden, imstande sind, größere Wassermengen dauernd zu binden. Als ungefähres Maximum der Flüssigkeitszusätze (Wasser, Glyzerin und Vaselinöl) wäre ein Verhältnis von 1 Teil Stearin zu 9 Teilen Flüssigkeit im Auge zu behalten.

Glyzerincremes: Die nach Art des Ung. Glycerini auf warmem Wege bereiteten Cremes dieser Art haben wir bereits im allgemeinen Teil beschrieben, während wir auf die Glyzeringelee und ähnliche Glyzerinpräparate noch später in einem besonderen Kapitel zurückkommen werden.

An dieser Stelle wollen wir nur einer ganz besonderen Sorte von Glycerin-cremes, auf kaltem Wege hergestellt, Erwähnung tun, nach welchem Verfahren Produkte erhalten werden können, die der bekannten Creme Simon ähnlich sind.

| | |
|---------------|------------|
| Glyzerin | 3500 Teile |
| Stärke | 1200 „ |
| Wasser | 500 „ |
| Zinc. oxyd. | 3500 „ |
| Benzoetinktur | 500 „ |

Die Ingredienzien werden in der Knetmaschine kalt vermischt und die fertige Creme schließlich durch ein Roßhaarsieb geschlagen.

Haarpomaden und Haaröle.

Die als Grundlagen für die Haarpomaden dienenden Fettmischungen haben eigentlich keinen besonderen Charakter, sind also fette Pomaden im allgemeinen Sinne, hergestellt aus einem Gemisch konkreter und flüssiger Fette resp. Wacharten.

Der kosmetische Zweck dieser Präparate ist vor allem der, zu trockenen, natürlich fettarmen Haaren Fettstoffe zuzuführen und dieselben so geschmeidig zu machen, ferner auch, um den solch trockenen Haaren fehlenden Glanz künstlich zu erzeugen.

Eine Abart dieser Haarpomaden stellen die sog. Brillantines dar, die in der populären Kosmetik die eigentlichen Haarpomaden und Haaröle fast verdrängt haben.

Die Stangenpomaden mit Harzzusatz sind harte Pomaden und dienen zum Befestigen des Scheitels und haben außer dieser Eigenart auch noch gleichzeitig den Effekt der weichen Pomaden, dem Haare Fettstoffe zuzuführen und dasselbe glänzend zu machen.

Weiche Pomaden:

| | | | |
|----------------------|--------|------------------|-------|
| 1. Talg | 2 kg | 2. Butyr. Cacao | 2 kg |
| Schweinefett | 4 „ | Ol. amygd. dulc. | 800 g |
| | | Cer. alb. | 200 g |
| 3. (Kristallpomade): | | | |
| Olivenöl | 2,5 kg | | |
| Walrat | 0,5 „ | | |

Haaröle: Als solche werden fette Öle aller Art, besonders Olivenöl und Mandelöl benutzt.

Huile Antique:

| | |
|--------------------|-------|
| Olivenöl | 10 kg |
| Siam Benzoe, pulv. | 45 g |
| Ylang-Ylangöl | 5 g |

Die Benzoe wird mit dem Öl $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbad erhitzt und 3 Tage lang stehen gelassen. Dann dekantiert man und parfümiert.

Stangenpomaden: Die hierzu verwendeten Körper haben wir im allgemeinen Teil ausführlich beschrieben.

An dieser Stelle wäre nur noch zu erwähnen, in welcher Weise die oft gewünschte Färbung dieser Stangenpomaden durchgeführt wird.

Zur Färbung der Stangenpomaden verwendet man in der Hauptsache mineralische Farbstoffe. Fettlösliche Teerfarbstoffe können aber ebenfalls herangezogen werden.

Für je 1 kg Fettgemisch nimmt man zur Erzielung der Nuancen:

| Blond: | Kastanienbraun: |
|------------------------|---------------------------------|
| 25 g gelbe Sienna-Erde | 40 g Umbra-Erde (Kaßler Braun). |
| Dunkelbraun: | Schwarz: |
| 40 g Umbra | 20 g Lampenschwarz |
| 5 g Lampenschwarz | |

Brillantines.

Wie bereits erwähnt, stellen die Brillantines eine Abart der Haaröle resp. Pomaden dar und dienen zum gleichen Zwecke.

Man unterscheidet:

A. Flüssige Brillantines:

1. Homogene nicht alkoholische Brillantine.
2. Homogene alkoholische Brillantine.
3. Nicht homogene Brillantines (Schüttelbrillantines).
4. Wäßrige Brillantines.

B. Kristallbrillantines.

A. Flüssige Brillantines.

1. Homogene nicht alkoholische Brillantines.

Diese sind mit den Haarölen völlig identisch und verdienen nur insofern als besondere Kosmetika aufgeführt zu werden, als sie eigentlich nur aus Mineralöl (Vaselinöl) hergestellt werden und so ausschließlich zum Glänzend- und Geschmeidigmachen der Haare, nicht aber zu ihrer Ernährung bei mangelndem Fettgehalt der Papillen herangezogen werden können.

2. Homogene alkoholische Brillantines.

Diese werden mit Hilfe eines alkohollöslichen Öles, des Rizinusöles, hergestellt sind also mehr oder minder fette alkoholische Lösungen.

Fette Brillantine:

Rizinusöl $\frac{1}{2}$ Liter
 Alkohol 90% $\frac{1}{2}$ „
 Parfüms q. s.

Ondulierbrillantine:

Rizinusöl 100 ccm
 Alkohol 90% 900 „
 Parfüms q. s.

Der Alkohol darf nicht schwächer als 90% sein, da sonst trübe Lösungen (Emulsionen) entstehen.

3. Nicht homogene Brillantines (Schüttelbrillantines).

Diese werden hergestellt, indem man in ein etwa zu $\frac{2}{3}$ mit einem alkoholunlöslichen Öl (Olivenöl, Vaselinöl u. a.) gefülltes Flakon eine stark alkoholische, entsprechend gefärbte Lösung geeigneter Riechstoffe aufgießt.

Der Inhalt der Flakons weist alsdann zwei scharf getrennte Schichten auf, deren obere die alkoholische Lösung der Riechstoffe, die untere das fette Öl darstellt.

[Vor Anwendung schüttelt man das Flakon kräftig durch, wodurch eine vorübergehende Suspension des Öles im Alkohol erzielt wird und das Ganze gleichmäßig getrübt erscheint.

4. WäBrige Brillantines.

Diese haben nur untergeordnetes Interesse und werden auch nur selten verwendet. Zu ihrer Bereitung verwendet man Öle, die durch Sulfurierung wasserlöslich gemacht wurden resp. die Alkalisalze dieser Sulfosäuren. Vor allem kann hier die unter dem Namen „Türkischrotöl“ bekannte Ölbeize (Natrium-Sulforizinat, Ammonium-Sulforizinat) Verwendung finden.

| | |
|----------------------|---------|
| Natrium-Sulforizinat | 300 ccm |
| dest. Wasser | 700 „ |
| Parfüms q. s. | |

B. Kristallbrillantines.

Als solche werden transparente Pomaden bezeichnet, die beispielsweise wie folgt erhalten werden können:

| | |
|-----------|------|
| Vaselinöl | 2 kg |
| Walrat | ½ „ |

Der Walrat wird hier in dem Vaselinöl aufgelöst und die Lösung in vorher angewärmte Töpfe ausgegossen. Je langsamer man erstarren läßt, desto schöner ist die Kristallisation.

Auch konkrete nicht kristallinische Brillantines sind im Handel und sind als solche eigentlich mehr mit den Haarpomaden identisch, nur sind dieselben fast ausschließlich mit Vaselinöl bereitet.

Lippenpomaden sind harte fette Pomaden, die gegen aufgesprungene Lippen verwendet werden.

Einige Rezepte mögen die zu wählende Konsistenz, die sehr verschieden sein kann, demonstrieren:

| | | | |
|------------------|-------|------------------|-------|
| 1. Cer. alb. | 600,0 | 2. Cer. alb. | 60,0 |
| Ol. amygd. dulc. | 100,0 | Ol. amygd. dulc. | 90,0 |
| Thereb. Venet. | 250,0 | Cetacei | 10,0 |
| Rad. Alkannae | 100,0 | Rad. Alcannae | 4,0 |
| 3. Cer. alb. | 450,0 | 4. Cer. flav. | 200,0 |
| Paraff. solid. | 550,0 | Cetacei | 40,0 |
| Alcannini | 2,0 | Ol. olivar. | 300,0 |
| | | Alcannini | 1,0 |

Haarbefestigungsmittel (Fixateurs).

Je nach dem engeren Verwendungszweck dieser Kosmetika, d. h. ob dieselben zum Befestigen des Bart- oder Kopfhaares bestimmt sind, unterscheidet man stark klebende Pomaden oder Cremes und schwach klebende Lösungen.

Als typischer Repräsentant der stark klebenden Mittel wäre die Ungarische Bartwiche zu nennen, während die schwächer klebenden Lösungen als Bandolines bezeichnet werden.

Zu den Haarbefestigungsmitteln gehören auch die schon früher besprochenen Stangenpomaden oder „Cosmétiques“, auch Glyzerinseife wird als Haar- oder Bartbefestigungsmittel verwendet.

Ungarische Bartwiche:

| | |
|--------------------------------------|------------|
| Weißes Ceresin | 1 kg |
| Seifenpulver (aus reiner med. Seife) | 1 kg |
| Gummi arabicum | 1 kg |
| Wasser | 1,5 Liter. |

Der Gummi wird im Wasser aufgeweicht und schließlich heiß gelöst. Dann schmilzt man in dieser heißen Lösung das Ceresin und rührt das Seifenpulver ein. Das Ganze wird gut durchgeknetet, parfümiert und abgefüllt.

Bandolines:

| | | | |
|--------------|-----------|--------------|------------|
| 1. Wasser | 4,5 Liter | 2. Malzsirup | 50 g |
| Traganth | 175 g | Alkohol | 75 ccm |
| Benzoessäure | 7 g | Benzoessäure | 2 g |
| | | Wasser | ad 1 Liter |
| 3. Dextrin | 50 g | | |
| Wasser | 800 ccm | | |
| Alkohol | 200 „ | | |

Diverse Glyzerinpräparate.

Die Wichtigkeit des Glyzerins als Kosmetikum ist zu bekannt, als daß wir an dieser Stelle besonders darauf hinweisen müßten.

In der Kosmetik spielt jedoch auch die Form, in der das Glyzerin angewandt wird, eine nicht unerhebliche Rolle für den beabsichtigten Effekt, weshalb wir in diesem Abschnitt in gedrängter Form die verschiedenen Applikationsformen des Glyzerins besprechen wollen.

Toiletteglyzerin: In Anbetracht der Tatsache, daß konzentriertes Glyzerin des Handels (28—30°) die Haut durch heftige Wasserentziehung angreift, ist das kosmetisch zu verwendende Glyzerin stets verdünnt anzuwenden, und als solches unter der Bezeichnung Toiletteglyzerin im Handel:

| | | |
|----------------|---------------|---------|
| | Glyzerin 30° | 1 kg |
| | Wasser | 1 Liter |
| | Parfüms q. s. | |
| Glyzerinfluid: | Traganth | 4 g |
| | Glyzerin 28° | 12 g |
| | Alkohol | 15 g |
| | Menthol | 2 g |
| | Wasser | 300 ccm |

Diese Art Fluid ist zur Kühlung nach dem Rasieren sehr beliebt.

Glyzeringelee: Diese sind speziell zur Handpflege sehr beliebt und finden auch für andere kosmetische Zwecke ausgedehnte Verwendung.

| | |
|--------------------|----------|
| 1. Traganth. pulv. | 50 g |
| Glyzerin 28° | 400 ccm |
| warmes Wasser | 1250 ccm |

Hieraus bereitet man lege artis einen Schleim und fügt hinzu:

| | |
|--------------|--------|
| Benzoessäure | 5 g |
| Alkohol | 20 ccm |
| Menthol | 4 g |

Das Ganze wird im Mörser gut verarbeitet und schließlich durch ein Sieb geschlagen oder durch ein Tuch gepreßt.

| | |
|--------------------|----------|
| 2. Traganth. pulv. | 100 g |
| Glyzerin 28° | 400 ccm |
| warmes Wasser | 1600 ccm |
| Benzoessäure | 10 g |
| Alkohol | 20 ccm |
| Menthol | 4 g |

Glyzerinseifengelee (Diadermin):

| | |
|------------------|-------|
| Glyzerin | 875 g |
| pulv. med. Seife | 125 g |

Durch gelindes Erwärmen lösen.

Glyzerinhoniggelee (nach Art des Kaloderma):

| | |
|--------------|---------|
| Glyzerin 28° | 600 ccm |
| Wasser | 275 „ |
| Honig | 100 g |
| Gelatine | 25 „ |
| Formalin | 2 „ |

Parf. q. s.

Mandelpasten (Pâtes d'Amandes).

Diese Pasten sind kosmetisch außerordentlich interessant und finden ausgedehnte Verwendung.

Ihre Herstellung erfordert eine ziemliche manuelle Fertigkeit und große Aufmerksamkeit, um wirklich haltbare Präparate zu erzeugen, wir glaubten daher Veranlassung nehmen zu müssen, auf deren Herstellung und Charakteristik ausführlicher einzugehen.

Die Pasta amygdalarum simplex wird als solche kosmetisch wenig verwendet und dient nur als Grundlage für zusammengesetzte emulgierte Pasten dieser Art.

Das Prinzip der Emulsionsbildung aus ölhaltigen Früchten haben wir im allgemeinen Teil ausführlich besprochen, so daß sich also ein weiteres Eingehen auf die der kosmetischen Mandelpaste zugrunde liegende Emulsionierung erübrigt.

Nachstehend geben wir zunächst ein praktisches Beispiel, an Hand dessen wir die Eigenart der Mandelpasten eingehender beleuchten wollen.

Pâte d'Amandes composée:

| | |
|---------------------------|-----------|
| Geschälte bittere Mandeln | 375 Teile |
| Reismehl | 220 „ |
| Bohnenmehl | 100 „ |
| Iriswurzelpulver | 20 „ |
| Pottasche | 15 „ |

Wasser q. s. u. f. Pasta.

Man bereitet zunächst *lege artis* eine Pasta aus den zerstoßenen Mandeln und inkorporiert dann die übrigen Bestandteile, indem man die zur Pastenbildung nötige Wassermenge zugibt. Das Kal. carbonic. wird in einer kleinen Menge Wasser gelöst zugegeben und der Mörser, wenn nötig, während der Operation leicht erwärmt.

Wie wir aus obigem Beispiel ersehen, empfiehlt es sich, zwecks Erzielung eines innigen Verbandes zur Emulsionierung mit einem schwachen Alkali zu greifen und ist diese Art Pasta zahlreicher Modifikationen fähig, von denen wir den Zusatz von Glyzerin, Stearaten u. a. nur kurz erwähnen wollen, wie denn auch viele sogenannte Mandelpasten gar keine Mandelemulsion enthalten und ihnen lediglich durch Zusatz von ätherischem Bittermandelöl der Geruch der echten Mandelpasten, bei deren Herstellung bittere Mandeln Verwendung fanden, erteilt wurde.

Andererseits werden solche Pasten auch aus trockenen Mandelpreßkuchen hergestellt und das zur Emulsionierung nötige fette Öl zugefügt, wobei es sich nicht immer um Mandelöl handeln muß.

Die Verschiedenheit der zur Erzeugung der echten oder sogenannten Mandelpasten verwendeten Materialien ließe es, unseres Erachtens wünschenswert er-

scheinen, in rein didaktischer Hinsicht eine genauere Differenzierung dieser Pasten einzuführen und könnte eine solche von folgenden Gesichtspunkten aus aufgestellt werden:

Echte Mandelpasten (*Pastae amygdalarum verae*)

sind solche, bei deren Herstellung wenigstens teilweise Mandelkerne verwendet wurden, in denen also die zerriebenen Bestandteile des Mandelkernes und das darin natürlich enthaltene fette Öl als körper- resp. emulsionsgebende Masse fungieren, entweder allein oder mit anderen Bestandteilen vereinigt, welch letztere eine Vermehrung der Konsistenz (Stärkemehle usw.) oder der Schlüpfrigkeit (Glyzerin, fertige Emulsionen anderer Fette oder Öle) bezwecken sollen.

Desgleichen könnten auch als echte Mandelpasten solche betrachtet werden, welche auf Basis von Mandelpreßkuchen hergestellt wurden, wenn das zwecks Emulsionsbildung zugesetzte fette Öl ausschließlich Mandelöl ist oder wenigstens die Hauptmenge dieses Zusatzes ausmacht.

Halbechte Mandelpasten

wären dagegen solche, die gar keine Bestandteile des Mandelkernes außer dem fetten Mandelöle enthalten, während die festen Bestandteile des Mandelkernes zum Zwecke der Körperbildung der Pasta durch beliebige andere geeignete Substanzen ersetzt wurden.

Ferner wären auch in analoger Weise alle jene Pasten als halbechte Mandelpasten aufzufassen, die aus Mandelpreßkuchen unter gleichzeitigem Zusatz anderer fetter Öle als Mandelöl hergestellt wurden.

Unechte Mandelpasten (*Pastae amygdalarum factitiae*)

wären schließlich solche, die weder fettes Mandelöl in wesentlichen Mengen noch Fruchtfleisch des Mandelkernes in irgendeiner Form enthalten, also auf Basis beliebiger geeigneter Materialien hergestellt wurden, die aber ganz die Konsistenz und überhaupt große Ähnlichkeit mit den echten Mandelpasten haben.

Sie werden, um die Täuschung noch vollkommener zu machen, stets mit ätherischem Bittermandelöl parfümiert.

Pasten, die von der Mandel nur die Kleie enthalten, sind überhaupt nicht als Mandelpasten anzusprechen.

Schönheitsmilch (*Lait de Beauté*).

Unter dieser Bezeichnung sind milchartige Flüssigkeiten zu verstehen, die durch Emulgierung von Fettkörpern, Wachsarten u. dgl. oder balsamischen Harzen erhalten werden.

Dieselben wurden, was die Grundzüge ihrer Herstellung anlangt, bereits im Kapitel „Emulsionen“ erschöpfend besprochen, wir beschränken uns also an dieser Stelle darauf, einige praktische Vorschriften zur Herstellung solcher Lait de Beauté zu geben, die die bereits gemachten Angaben theoretischer Natur in zweckmäßiger Weise ergänzen sollen.

Bei der Bereitung dieser Art Kosmetika, die relativ viel wäßrige Flüssigkeit enthalten, ist eine ganz besondere Aufmerksamkeit auf die innige Verbindung von Emulsion und Flüssigkeit zu legen, da fehlerhaft hergestellte Lait de Beauté sich sehr bald zersetzen und so unverkäuflich werden.

Man wird daher in der Mehrzahl der Fälle die chemische Emulsionierung mit einem schwachen Alkali vorziehen, um so eine bessere Löslichkeit der teilweise

verseiften Fettsubstanz in Wasser zu erreichen, oder aber wird man dem Fettgemisch fertige Seife zusetzen, welche letztere ebenfalls die Emulgierung beschleunigt und eine innigere Verbindung des emulgierten Fettkörpers mit der wäßrigen Flüssigkeit begünstigt.

Laits de Beauté aus Fett- oder Wachsgemischen.

Die einfachste Form dieser Präparate ist die nach Art der Stearatrems bereitete Emulsion, die wir bereits im allgemeinen Teil angeführt haben:

| | |
|-----------|----------|
| Stearin | 1 kg |
| Glyzerin | 600 g |
| Pottasche | 100 g |
| Wasser | 70 Liter |
| Borax | 70 g |

Die Bereitung der Emulsion aus Wachsarten erfordert besondere Aufmerksamkeit, dafür dürften aber auch den so bereiteten Emulsionen infolge des Gehaltes an leicht resorbierbarem Wachs eine besonders ausgesprochene kosmetische Wirkung zukommen. (Diese Sorte Schönheitsmittel wäre als eine Art verdünnter Cold-Creams aufzufassen.)

Wir empfehlen das folgende Verfahren:

| | |
|--------------------|------|
| Walrat | 30 g |
| weißes Wachs | 30 „ |
| gepulv. med. Seife | 30 „ |

Wachs und Walrat werden geschmolzen und das Seifenpulver eingerührt, das Gemisch wird gut warm gehalten, damit es nicht erstarrt.

In einem separaten Gefäße, das am Boden mit einem Hahne versehen ist, bereitet man folgende Mischung:

| | |
|--------------------|---------|
| Parfüm. Alkohol | 1 Liter |
| dest. Wasser | 1 „ |
| Glyzerin 28° | 1 „ |
| Borax | 20 g |
| benzoesaur. Natron | 6 g |

Man löst die festen Bestandteile und erwärmt das Ganze auf ca. 90° C.

Nun wird das Gemenge der Wachsarten und der Seife in einen geräumigen Topf gebracht, der gut vorgewärmt wurde, während das mit Hahn versehene Gefäß enthaltend die auf 90° erwärmte Flüssigkeit entsprechend erhöht aufgestellt wird, damit diese Flüssigkeit während der Operation aus dem Hahne in das Wachsgemisch fließen kann. Wenn alle diese Vorbereitungen getroffen sind, rührt man das Wachs-gemenge gut durch und öffnet unter ständigem Rühren den Hahn ein wenig, so daß die Flüssigkeit in dünnem gleichmäßigem Strahl zufließen kann, wobei ein rasches Zergehen größerer Flüssigkeitsmengen zu vermeiden ist. Man fährt mit dem Zufließenlassen der Flüssigkeit fort, bis alles inkorporiert ist, wobei ohne Aufhören zu rühren ist.

Die fertige Emulsion muß ein gleichmäßiges Aussehen zeigen und ist die zuzugebende Flüssigkeit gut warm zu halten, um der Bildung von Konglomeraten vorzubeugen.

Mandelmilch.

Diese wird analog der Mandelpasta hergestellt:

| | |
|--------------------------|---------|
| Geschälte süße Mandeln | 50 g |
| Rosenwasser | 250 ccm |
| Glyzerin 28 ^e | 50 g |
| Borax | 5 g |
| Benzoetinktur | 10 ccm |

Man bereitet zunächst aus den Mandeln mit wenig Rosenwasser eine Paste. Andererseits bereitet man eine Benzoe-Emulsion, indem man den Rest des Rosenwassers in die Benzoetinktur einrührt, dann den Borax darin auflöst und schließlich das Glyzerin zugibt. Diese Lösung wird alsdann allmählich in die anfangs hergestellte Mandelpaste eingearbeitet. Man läßt 14 Tage lang absetzen, gießt ab und schlägt durch ein Tuch.

Jungfernmilch (Lait Virginal).

Unter dieser Bezeichnung versteht man eine Benzoe-Emulsion, die bereitet wird, indem man eine Mischung von

| | |
|-------------|---------|
| Rosenwasser | 1 Liter |
| Glyzerin | 150 g |
| Borax | 5 „ |

bei gelinder Wärme gelöst, in

100 ccm Benzoetinktur

einrührt.

Mund- und Zahnpflegemittel.

Dieselben sind im Rahmen dieses Werkes in einem gesonderten Kapitel so erschöpfend behandelt, daß sich ein Eingehen an dieser Stelle durchaus erübrigt. Dasselbe gilt von den

Pudern und Schminken,

die ebenfalls in Sonderkapiteln ausführlich behandelt werden sollen.

Enthaarungsmittel (Depilatorien)¹⁾.

Zur Entfernung lästiger, die Schönheit beeinträchtigender Haare dienend, sind diese Kosmetika seit uralten Zeiten gebraucht worden.

Besonders im Altertum wurden die Depilatorien in ungleich größerem Maßstabe angewendet, als in unseren Tagen, da die Alten jede Behaarung des Körpers außer dem Kopf- und Barthaar als unschön empfanden und in weitgehendster Weise zu beseitigen trachteten. Diese weitgehende, sich auch auf intimere Stellen des Körpers erstreckende Epilation erhellt das Zitat: „Turpeque ibi est mulierem pilis obsitam vulvam habere“ und hat sich diese weitgehendere Art der Epilation noch bis in unsere Zeit hinein im Orient erhalten.

Die zur Haarentfernung dienenden Kosmetika haben alle nur eine vorübergehende Wirkung, indem das Haar nur oberhalb der Wurzeln, nicht aber auch diese letztere durch die Depilatorien zerstört wird, weshalb die Haare stets nachwachsen und regelmäßig wiederkehrende Applikationen des Mittels erforderlich werden lassen.

Als wirksames Prinzip der modernen Depilatorien kommen vor allem in Be-

¹⁾ Siehe das Sonderkapitel.

tracht die Alkalisulfide und die Sulfide der Erdalkalien, das unter dem Namen „Rhusma“ bekannte Gemisch aus Ätzkalk und Arsenpentasulfid, wird seiner Giftigkeit wegen sehr wenig verwendet oder sollte wenigstens nicht mehr verwendet werden, wie denn sein Gebrauch auch fast überall behördlich untersagt ist.

Während die eigentliche Administrationsform der Depilatorien die einer Paste ist (als solche im Handel befindlich oder aber ex tempore aus trockenem Pulver kurz vor der Applikation bereitet) ist jedoch deren ausschließliche Herstellung in Gestalt eines trockenen Pulvers anzuraten unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Pasten nur eines sehr beschränkte Haltbarkeit besitzen, während die Depilatorien als trockene Pulver fast unbegrenzt lange haltbar sind.

Nachstehend geben wir einige klassische Rezepte zur Herstellung von Depilatorien in Pulverform:

Rhusma:

| | | | |
|---------------------|-------|--------------------|-------|
| 1. Arsenpentasulfid | 50,0 | 2. Strontiumsulfid | 600 g |
| Ätzkalk | 300,0 | Zinkoxyd | 200 g |
| | | Stärke | 200 g |
| 3. Natriumsulfid | 30 g | 4. Bariumsulfid | 500 g |
| Ätzkalk | 100 g | Stärke | 250 g |
| Stärke | 100 g | Zinkoxyd | 250 g |

S. Die trockenen Pulver werden unmittelbar vor Gebrauch mit wenig Wasser zu einer dicken Paste angerührt, auf die behaarten Stellen dick aufgetragen und nach dem Eintrocknen mit reichlich Wasser abgewaschen. Bei Rötungen der Haut ist mit Cold-Cream einzureiben und dann Reispuder aufzulegen.

Im allgemeinen darf man wohl sagen, daß alle heute bekannten Depilatorien noch recht primitiver Natur sind und das Studium der haarentfernenden Mittel recht wenig fortgeschritten ist, namentlich wenn man bedenkt, welch ungeheure Fortschritte in anderen Gebieten der Kosmetik durch wissenschaftliche Neuerungen erzielt worden sind.

Sehr störend wirkt der unangenehme Schwefelwasserstoffgeruch, der während der Applikation recht lästig empfunden wird und der sich leider durch keine Parfümierung auch nur annähernd verdecken läßt, weshalb eine solche besser unterbleibt. Zu empfehlen ist ein geringer Zusatz von Menthol, wegen dessen kühlender Wirkung auf die Haut, als Präventionen gegen das fast stets auftretende brennende Gefühl und die Rötung der Hautpartien, nach Gebrauch eines Depilatoriums.

Als Kuriosum erwähnt sei die „Epilation“ mit Thalliumazetat, dessen Wirkung darin bestehen soll, daß die Haare nach täglicher Applikation dieses Spezifikums während eines ganzen Jahres alsdann bereits erheblich schwächer geworden sind!

Auch die zur allmählichen Schwächung und Zerstörung der Haare empfohlene Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd gibt nur recht problematische Resultate, während das Ausreißen der Haare mit dem Pechpflaster sicher Geschmackssache ist und sicherlich nicht Anspruch darauf erheben kann, zu den modernen kosmetischen Verfahren gerechnet zu werden.

Nagelpflegemittel.

Unter diesen kosmetischen Mitteln, bestimmt zur Erhaltung und Verschönerung der Nägel, nehmen vor allem die Nagelpoliermittel eine hervorragende Stelle ein.

Als Poliermittel für die Nägel werden verwendet: Zinnoxid, Antimonoxid, Schmirgel und Infusorienerde, die entweder als trockene Pulver oder häufiger als Pasten, zuweilen auch in Form von Steinen oder Stiften im Handel vorkommen.

Oft werden diesen Grundkörpern noch Wachsarten zugesetzt, um den Glanz der polierten Fläche zu erhöhen. Viele Pasten enthalten auch fette Öle, die dem Nagel zugleich Geschmeidigkeit verleihen sollen.

Einige Vorschriften mögen das Wesen dieser Poliermittel erläutern.

| | | | |
|--------------|--------|--------------|--------|
| 1. Zinnoxid | 1000,0 | 2. Kieselgur | 1000,0 |
| Talcum | 400,0 | Bienenwachs | 150,0 |
| Carmin q. s. | | Wasser q. s. | |

S. Nagelpulver. um das Wachs zu schmelzen und dem
Kieselgur einzuverleiben.
S. Nagelpulver.

Um aus diesen Pulvern Pasten zu erzeugen, werden dieselben mit Glycerin, fetten Ölen oder Schleimen angerieben.

Manchmal bedient man sich auch eines Nagellackes, um die Nägel glänzend zu machen. Ein solcher Lack wird durch Auflösen von Zelluloid in Azeton oder Amylsalicylat hergestellt und ist im Handel unter dem Namen „Zaponlack“ fertig erhältlich.

Derselbe kann auch nach folgendem Ansatz bereitet werden:

| | |
|----------------------------------|------|
| Zelluloid | 1,0 |
| Azeton | 20,0 |
| aufweichen lassen, dann zugeben: | |
| Amylazetat | 78,0 |

Der mit Hilfe des Lackes erzielte Glanz ist unnatürlich, außerdem blättert die Lackschicht leicht ab. Zum Entfernen des Lackes gibt man noch ein Fläschchen mit Amylazetat gleichzeitig mit dem Lacke ab.

An weiteren Nagelkosmetiken wären noch zu nennen die Nagelwässer, die bleichende Mittel enthalten, vor allem sauerstoffabgebende Substanzen:

| | |
|--------------------------|------|
| z. B. Ammonium-Persulfat | 3,0 |
| dest. Wasser | 30,0 |
| S. Nagelbleichwasser. | |

Haarfärbemittel¹⁾.

Diese Kosmetika sind vom kulturgeschichtlichen wie auch rein praktisch-modernen Standpunkte aus sehr interessant. In diesem Abschnitt beschränken wir uns darauf, die Haarfärbemittel in knapper Form in rein technologischer Hinsicht zu beleuchten.

Wir wollen indes auch an dieser Stelle nicht unerwähnt lassen, daß sich wohl auf keinem Gebiete der Kosmetik eine sinnlosere Pfuscherei breitgemacht hat, als dies bei den Haarfärbemitteln leider der Fall ist, und nirgends ist auch wohl in kosmetischer Beziehung soviel Unheil verursacht worden als durch die skrupellose Verwendung und Anpreisung toxischer Substanzen zur Färbung des lebenden Haares, an deren Verbreitung, allen Gesetzen zum Trotz, die Ignoranz des Laien und die Skrupellosigkeit gewisser Fabrikanten gleich schuldig sind.

Wir wollen an dieser Stelle keine Kritik üben an den in den einzelnen Kulturstaaten bestehenden behördlichen Vorschriften, das Verbot oder die Toleranz gewisser Substanzen zur Herstellung von Haarfärbemitteln betreffend, aber es will uns erscheinen, als ob die bestehenden Gesetze in vielen Fällen rigoros seien, wie dies beispielsweise bei dem in Österreich bestehenden Verbot der Verwendung von Kaliumpermanganat zur Haarfärbung der Fall ist.

¹⁾ Siehe die Sonderkapitel.

Was die bei Verwendung von Haarfärbemitteln zu befürchtenden Intoxikationen im allgemeinen anlangt, so sind dieselben natürlich in erster Linie auf die Verwendung rein toxisch wirkender Substanzen, wie B. B. Bleiverbindungen, Paraphenyldiamin u. a. zurückzuführen, aber es ist auch nicht zu leugnen, daß die toxische Wirkung dieser Substanzen durch sachgemäße geschickte Anwendung unter gewissen Bedingungen (auch chemischer Art, wie beispielsweise die Anwesenheit reduzierender Agentien in Paraphenyldiaminlösungen) wenn nicht gänzlich ausgeschlossen, so doch erheblich verringert werden kann, wie andererseits auch relativ harmlose Substanzen durch ungeschickte Verwendung (z. B. durch Applikation reichlicher Mengen auf die Kopfhaut selbst, besonders bei offenen Wunden derselben) selbst heftig toxisch wirken können.

Es folgt hieraus, daß die Schädlichkeit oder Harmlosigkeit eines Haarfärbemittels stets sachlich relativ zu nehmen ist und sind es eigentlich nur die rein vegetabilischen Tinkturen (Henna, Reng, Rhabarber, Nußschalen u. a.), die als in jeder Beziehung absolut harmlos angesprochen werden können, ein Umstand, auf den wir an dieser Stelle hinweisen zu müssen glauben¹⁾.

Ebenso dürfte es auch nicht unwahrscheinlich sein, daß in vielen Fällen auch Intoxikationen beim Gebrauch von Haarfärbemitteln mit relativ harmlosen Bestandteilen durch eine gewisse individuelle Sensibilität der betr. Person verursacht werden können, eine Tatsache, die ebenfalls in Betracht gezogen zu werden verdient, abgesehen von gewissen Momenten rein pathologischer Art, die ebenfalls zu Intoxikationen prädisponieren können.

Aus dem Vorhergesagten erhellt sich ohne weiteres, daß die Art der Verwendung bei Haarfärbemitteln sicher eine gewisse Rolle spielt und ist die sachgemäße Durchführung der Applikation neben der sachgemäßen und zweckentsprechenden Zusammensetzung der Färbemittels auch naturgemäß von allergrößtem Einfluß auf den rein kosmetischen Effekt, der vor allem in der Erzielung einer möglichst naturgetreuen, gleichmäßigen Färbung des senilen Haares bestehen soll, eine Tatsache, auf die wir hier nur kurz hinweisen wollen, und deren Nichtbeachtung in vielen Fällen die bekannten unerfreulichen Mißerfolge auch bei relativ gut zusammengesetzten Haarfärbemitteln erklärt.

Dem eng begrenzten Rahmen und der Eigenart dieses Kapitels entsprechend wären also an dieser Stelle die Haarfärbemittel nur in rein chemisch-technologischer Hinsicht zu beleuchten, um den chemischen Mechanismus der die Haarfärbung unmittelbar bedingenden Reaktion kurz zu erläutern.

Ihrer Wirkung nach unterscheiden wir zwei Sorten von Haarfärbemitteln, nämlich:

1. spontan wirkende,
2. progressiv wirkende.

Während die ersteren, die die weitaus am meisten verbreitete Form der Haarfärbemittel darstellen, soweit sie chemischer Natur sind, am besten stets in zwei getrennten Flüssigkeiten in den Handel kommen, also auf dem Haare selbst ein mehr oder weniger fest haftender Reaktionsniederschlag bewirkt wird, kommen die progressiv wirkenden Tinkturen meist in einer einzigen Lösung zur Applikation.

Diese Lösung enthält als solche bereits die Agentien in Form einer fertig-gebildeten, mehr oder minder gefärbten chemischen Verbindung, oder deren Bildung erst unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes auf dem Haare selbst vor sich gehen soll resp. verstärkt zum Ausdrucke kommt.

¹⁾ Näheres darüber im ärztlichen Teil des Kapitels „Haarbleich- u. Färbemittel“.

In letzteren Fällen wird die Oxydation innerhalb des Behälters meist durch Zusatz eines Reduktionsmittels verhindert, um das Mittel möglichst lange gebrauchsfähig zu erhalten, eine Maßregel, die allerdings die Haltbarkeit dieser Mittel nur in beschränktem Maße ermöglicht, wie progressiv färbende Mischungen denn auch am besten in frisch bereiteten oder wenigstens nicht allzu altem Zustande wirken.

Abgesehen von dieser applikatotischen Differenzierung sind die Haarfärbemittel vom chemisch-technologischen Standpunkte aus wie folgt einzuteilen:

I. Pflanzliche Haarfärbemittel:

- a) rein vegetabilische,
- b) kombinierte vegetabilische, auch Zusätze von chemisch isolierten Agentien enthaltend.

II. Anorganische Haarfärbemittel (metallische Haarfärbemittel).

III. Organische Haarfärbemittel.

I. Pflanzliche Haarfärbemittel.

Obwohl manche derselben sehr schöne Färbefeffekte ergeben und für sich mit vollem Rechte das Privilegium absoluter Unschädlichkeit in Anspruch nehmen können, soweit es sich um rein vegetabilische Haarfärbemittel handelt, sind diese Mittel bei uns verhältnismäßig wenig im Gebrauch, was wohl hauptsächlich auf ihre umständliche Art der Applikation und auch Bereitung zurückzuführen sein dürfte. Jedenfalls erfreuen sich aber die pflanzlichen Haarfärbemittel im Orient großer Beliebtheit, wo geradezu unvergleichlich schöne Resultate mit Kombinationen dieser Art erzielt werden, wobei sicher auch die Verwendung gewisser bei uns unbekannter Ingredienzien und gewisse altüberlieferte Bereitungsmethoden, die ängstlich geheim gehalten werden, eine recht bedeutende Rolle spielen, unterstützt durch die klimatischen Verhältnisse.

In der Mehrzahl der Fälle werden Henna und Reng in Form eines Breies auf die Haare aufgetragen, so daß das ganze Haar davon bedeckt ist, der Kopf wird alsdann in Tücher eingeschlagen und der Hennabrei längere Zeit liegen gelassen. Die von manchen Autoren empfohlenen Infusionen oder Tinkturen aus Hennablättern sind von recht problematischer Wirkung und können keineswegs die klassische Kataplasma-Applikation ersetzen.

Die Pflanze allein gibt also nur rote Töne, erst durch Zufügen von Indigo- blättern lassen sich braune und selbst schwarze Töne erzielen, je nach der Dauer des Kontaktes.

In manchen Fällen gibt man der Henna auch Galläpfelpulver oder Pyrogallol bei, um braune Färbungen zu erzielen, auch metallische Beimischungen sind bekannt.

Die Färbung mit Nußsaft gelingt in einigermaßen zufriedenstellender Weise, nur mit dem frisch bereiteten Saft der grünen Nußschalen, Nußsaft, der nicht frisch bereitet wurde, gibt nur mittelmäßige Resultate und büßt bei längerem Lagern seine färbenden Eigenschaften überhaupt ein.

Auch der zur Konservierung der Färbekraft vorgeschlagene Alaunzusatz ändert hieran auf die Dauer nichts.

Die Mehrzahl der als „Nußsaft“ bezeichneten Mittel des Handels sind übrigens künstliche Gemische rein chemischer Natur und enthalten meist Pyrogallol und Metallsalze.

Die aus Nußblättern bereitete Infusion ist wenig wirksam.

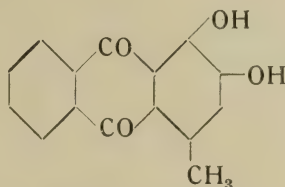
Die klassische Anwendungsform der Rasticks ist die mit Öl herzustellende Paste, eine Form, die wohl nach unseren Begriffen zum Zwecke des Haarfärbens sehr wenig handlich und vorteilhaft erscheint, und dürfte diese unbequeme Form

sehr viel daran schuld sein, daß sich die eigentlichen Rastiks bei uns sehr wenig eingebürgert haben.

Den Rastiks ähnliche und im Prinzip analoge Mittel werden aus Pyrogallol und Metallsalzen (hauptsächlich Kupfersalzen) hergestellt und werden als solche häufig verwendet, besonders häufig findet man derartige Zubereitungen als „echten Nußsaft“ im Handel.

Rhabarber dient nur zum Blondfärben der Haare und gibt sehr schöne ins rötliche spielende Nuancen, wenn ein alkalischer Auszug der Wurzel benutzt wurde.

Das tinktorisch wirksame Prinzip des Rhabarbers ist ein Alizarinderivat, die Chrysophansäure:



(Methyl-Alizarin).

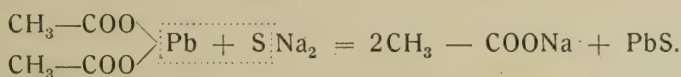
Der Rhabarber läßt sich auch zur Erzielung dunklerer Nuancen verwenden, wenn er mit gewissen Metallsalzen kombiniert zur Anwendung kommt.

II. Anorganische Haarfärbemittel (metallische Haarfärbemittel).

Diese sind neben den organischen als typische Vertreter der modernen Haarfärbemittel aufzufassen und finden als solche ausgedehnte Verwendung.

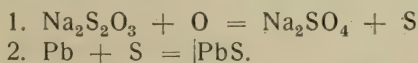
Nachstehend sollen die wichtigsten der einzelnen Gruppen der metallischen Mittel kurz besprochen werden.

Das färbende Prinzip der Bleiverbindungen, die sich trotz ihrer Giftigkeit hartnäckig im Handel behaupten und von gewissenlosen Pfuschern meist unter dem harmlosen Namen „vegetabilisches Haarfärbemittel“ vertrieben werden, ist die Bildung von Schwefelblei



Vor ihrer Verwendung kann nur eindringlich gewarnt werden, ebenso natürlich auch vor ihrer Herstellung und erwähnen wir dieselben hier nur um der Vollständigkeit halber.

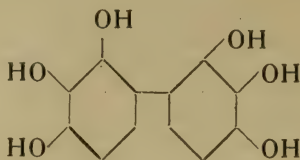
Dieses wird entweder spontan durch getrennte Applikation von Bleisalz und Natriumsulfidlösung erzeugt oder aber in progressiver Weise durch eine Lösung Bleisalz und Natriumthiosulfat enthaltend hervorgerufen.



Die häufig verwendeten löslichen Bleisalze sind besonders toxisch, da sie besonders leicht resorbiert werden, weniger toxisch sind die unlöslichen Bleiverbindungen (Bleiglätte) und der klassische Bleikamm, bei denen übrigens auch die Bildung von Schwefelblei die eigentliche Färbung des Haares bewirkt, sei es durch den natürlichen Schwefelgehalt des Haares, sei es durch gleichzeitige Applikation schwefelhaltiger Lösungen.

Die Silberverbindungen sind relativ unschädlich und werden in ganz besonders ausgedehntem Maße zur Haarfärbung verwendet.

Werden mit Silbernitratlösung imprägnierte Haare nachträglich noch mit Pyrogallollösung behandelt, so tritt je nach der Stärke der Silberlösung hellbraune bis schwärzliche Färbung auf, bedingt durch Reduktion der Silberlösung, während das Pyrogallol zunächst in Hexa-Oxy-Diphenyl



übergeht und schließlich zu Oxalsäure und Essigsäure weiteroxydiert wird.

Durch nachträgliche Behandlung des mit Silbernitratlösung imprägnierten Haares mit Alkalisulfidlösungen werden die Haare durch Bildung von Schwefelsilber Ag_2S gefärbt:



Die Kupferverbindungen färben mit Alkalisulfiden nachbehandelt durch Bildung von Kupfersulfid, mit Pyrogallol entstehen gefärbte Verbindungen, die besonders die mittleren (braunen) Nuancen sehr gut treffen.

Zinn- und Cadmiumverbindungen geben als Sulfide blonde Färbungen, werden aber nur selten verwandt.

Die Wismutverbindungen sind nur für helle und mittlere Nuancen geeignet und färben als Sulfide durch Nachbehandeln mit Natriumsulfid u. a., oder in einer Lösung von Wismutverbindung mit Natriumthiosulfat als Progressivmittel.

Die mit Wismutverbindungen erzielten Färbungen sind sehr naturgetreu, aber leider wenig haltbar. Dagegen lassen sich auch mit diesen gute Färbungen erzielen, wenn sie, mit anderen Metallverbindungen kombiniert, zur Anwendung kommen (z. B. mit Silbersalzen).

Nickel- und Kobaltverbindungen geben recht schöne Resultate und wirken entweder als Sulfide (mit Alkalisulfiden) oder aber als Pyrogallolverbindungen, bei entsprechender Nachbehandlung.

Auch die so erzielten Färbungen sind nicht sehr haltbar, lassen sich aber durch Kombination mit Silbersalzen u. a. erheblich verbessern.

Die mit Eisenverbindungen erzielten Färbungen sind sehr wenig waschecht und kommen durch entsprechende Nachbehandlung als Sulfide oder durch Behandlung mit Tannin oder Gallussäure als schwärzliche Gallate (Tinten) zur Wirkung.

Von den Manganverbindungen wird vor allem das Kalium- oder Natriumpermanganat zum Braunfärben der Haare benutzt, besonders das letztere soll gut verwendbar sein.

Durch Gemische verschiedener Metallverbindungen lassen sich sehr originelle Kombinationseffekte erzielen und wird diese Methode auch praktisch sehr viel angewandt. Besonders häufig wird Silbernitrat zu Kombinationen mit anderen Metallsalzen herangezogen.

Auch Chromsalze wurden zum Haarfärben verwandt, besonders auch mit Blauholzabkochungen u. a. Sie sind aber ihrer Giftigkeit wegen zu verwerfen.

Man verwendet ferner molybdänsaures Ammon mit Pyrogallol zusammen zur Haarfärbung.

III. Organische Haarfärbemittel.

Ausführliche Darlegungen über diese Kosmetizis finden sich im Sonderkapitel „Haarbleich- und -färbemittel“, wir begnügen uns hier daher mit dem Hinweis auf jene Abhandlung.

Salze.

Die Salze als solche werden in ungelöstem Zustande kosmetisch relativ wenig verwendet. So finden beispielsweise Natriumchlorid und kristallisiertes kohlen-saures Natrium, entsprechend parfümiert und gefärbt, als „Badesalze“ Verwendung, um das Badewasser zu parfümieren.

Zu Riechsalzen wird besonders Ammoniumkarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ verwendet, das in geeigneten Gläsern, mit einer aromatischen Tinktur übergossen, in den Handel gebracht wird.

Auch würfelförmige Kristalle von Natriumsulfat werden zu diesem Zwecke verwendet, die mit einer aromatisierten, ammoniakalischen Lösung übergossen werden.

Andere Salze kommen eigentlich nur in balneo-therapeutischer Beziehung in Frage, zur Bereitung von medizinischen Bädern, eine Verwendung, die indes auch in vielen Fällen rein kosmetischen Zwecken dienstbar gemacht werden könnte.

Räuchermittel.

Aus Gemischen wohlriechender Harze, Balsame und anderer Drogen (Ambra, Zibet, Moschus, div. Rinden), die oft noch mit ätherischen Ölen oder anderen isolierten Riechstoffen versetzt werden, bereitet, stellen diese Odorantien die

Räucherpulver:

| | | | |
|--------------------------|---------|--------------------|------|
| 1. Cascarillrinde, pulv. | 5 Teile | 2. Nelkenöl | 20 g |
| Storax | 6 „ | Rosenöl | 3 „ |
| Oliban | 6 „ | Zitronenöl | 20 „ |
| Benzoe | 6 „ | Lavendelöl | 25 „ |
| Iriswurzel, pulv. | 10 „ | Bergamottöl | 20 „ |
| Zimt | 10 „ | Iriswurzelpulver | 1 kg |
| Moschustinktur | 1 „ | Moschus ex vesicis | 1 g |
| Labdanum | 5 „ | | |

Die Essenzen werden in besonderen Gefäßen (Räucherlampen) verbrannt, die Pulver auf den heißen Ofen oder glühende Kohlen aufgestreut.

Räucherpapier ist mit Räucheressenz getränktes und hierauf getrocknetes Papier, welches meist durch Eintauchen in Salpeterlösung unverbrennlich gemacht wurde. Dasselbe glimmt nur unter Verbreitung eines wohlriechenden Rauches.

Räucherkerzchen: Diese werden aus Räucherpulvermasse unter Zusatz von Schleim oder dgl. geformt und haben meist konische Form. Zweckmäßig erhält die Masse auch einen Zusatz von Holzkohlepulver:

| | |
|-----------------------|--------------------|
| z. B. Pappelkohle | 100 g |
| Benzoe | 100 „ |
| Labdanum | 15 „ |
| Perubalsam | 8 „ |
| Moschus | 2 „ |
| Ambra | 1 „ |
| Traganth. q. s. u. Z. | pasta ad candelas. |

schon in den frühesten Zeiten in mehr oder minder primitiver Form verwendeten Räuchermittel dar.

Sie kommen entweder in Form von alkoholischen Lösungen oder als lockere Pulver, als imprägnierte Papiere (Papier d'Arménie, Ruban de Bruges usw.) vor oder werden in Form von Kerzchen oder Pastillen angewendet.

Diese schon im grauen Altertum ungemein verbreiteten Riechmittel, die als Vorläufer unserer modernen Parfümeriespezialitäten anzusehen sind, werden heute nur relativ weniger verwendet, weisen auch keine besonderen Momente auf, die chemisch-technologisch behandelt zu werden verdienten.

Nachstehend geben wir, der Vollständigkeit halber, einige Vorschriften zur Herstellung der gebräuchlichsten Sorten dieser Räuchermittel, die die Charakteristik derselben ausreichend erläutern dürften.

Räucheressenzen:

| | | | |
|-------------------|---------|-----------------|---------|
| 1. Moschustinktur | 40 g | 2. Vanillin | 5 g |
| Vanilletinktur | 20 „ | Benzoe Siam | 20 „ |
| Ambratinktur | 10 „ | Moschustinktur | 30 „ |
| Neroliöl | 5 „ | Labdanumtinktur | 50 „ |
| Storax | 20 „ | Rosenöl | 3 „ |
| Rosenöl | 2 „ | Perubalsam | 20 „ |
| Alkohol | 1 Liter | Alkohol | 1 Liter |

Aus dieser Räucherkerzchenmasse lassen sich natürlich auch beliebige andere Gebilde formen, wie z. B. Pastillen, Pillen u. a.

Seifen.

Wenn auch die Chemie und das Wesen der Seifen bereits in ausführlicher Weise in einem besonderen Kapitel dieses Werkes behandelt wurde, so glauben wir dennoch deren Bereitung in chemisch technologischer und parfümerietechnischer Hinsicht einer ergänzenden Besprechung an dieser Stelle unterziehen zu müssen.

Dies mußte um so mehr gerechtfertigt erscheinen, als, unserer Ansicht nach, im Rahmen der chemischen Technologie der Kosmetika auch alle jene Vehikel, die zur Herstellung kosmetischer Präparate dienen können, eingehender besprochen werden mußten, um die Art ihrer Bereitung und Applikation für kosmetische Zwecke zu demonstrieren, es durfte also auch im Interesse der Vollständigkeit dieser Abhandlung nicht die Besprechung eines so wichtigen Kosmetikums bzw. kosmetischen Vehikels wie die Seife unterbleiben.

Daß dies an dieser Stelle nur in gedrängter Form und nur im Sinne der unmittelbaren Verwendung der Seife als Rohmaterial zur Herstellung kosmetischer Präparate geschehen konnte, versteht sich wohl von selbst und muß der Chemismus der Seifenbildung sowie die praktische Durchführung des Verseifungsprozesses (Berechnung der Laugen usw.) als bekannt vorausgesetzt resp. auf das Kapitel „Chemie der kosmetischen Seifen“ verwiesen werden.

Die Seifen werden eingeteilt in

1. neutrale (ausgesalzene) Seifen, durch Sieden bereitet,
2. mehr oder minder alkalische Seifen (Leimseifen), auf warmem, halbwarmem oder kaltem Wege bereitet.

Unter Toiletteseifen möchten wir nur neutrale, durch Aussalzen nach Art des Sapo Medicatus bereitete Grundseifen verstanden wissen, die durch geeignete maschinelle Vorrichtungen parfümiert und ev. auch gefärbt werden.

Die öfters mit dem gleichen Namen bezeichneten parfümierten Leimseifen

stellen auch rein kosmetisch betrachtet minderwertige Produkte dar, die zur Reinigung empfindlicher Haut nicht geeignet und daher zu verwerfen sind.

Die Seife stellt, ganz allgemein betrachtet, ein wichtiges kosmetisches Mittel dar, und kann entweder als solche als kosmetisches Spezifikum oder aber als Vehikel für andere kosmetische Ingredienzien verwendet werden. Im allgemeinen ist in Fällen, wo es sich um Waschungen empfindlicher Hautpartien handelt, ausschließlich der Gebrauch von völlig neutraler Seife zu empfehlen, die nicht neutralen (schwach alkalischen) Leimseifen können zu Waschungen nicht empfindlicher Körperteile, besonders zu Kopfwaschungen, verwendet werden.

Andererseits empfiehlt sich in manchen Fällen die Applikation starker alkalischer Seifen, besonders Kaliseifen, zur rein therapeutisch-kosmetischen lokalen Behandlung von infizierten Hautstellen, wo es sich um Schorfbildung und Abstoßung der Epidermis handelt, resp. in Fällen, wo es sich um das absichtliche Hervorrufen von Hautreizungen handelt, um die nachfolgende Applikation eines Medikamentes zu erleichtern (Epheliden, Akne, Psoriasis u. a.).

Solche stärker alkalische Seifen sind auch zu Waschungen des Kopfes zur temporären Anwendung indiziert, bei übermäßig fettem Haar, wenn hier nicht der Ammoniak bessere Dienste leistet.

Toiletteseifen.

In kosmetischer Beziehung wirken die Toiletteseifen, abgesehen von der rein olfaktiven Beeinflussung des Geruchssinnes, natürlich in erster Linie reinigend und ist es der Seifenkörper selbst, der als kosmetisches Prinzip aufzufassen ist.

Bei besonders starkparfümierten Seifen, die eigentlich mehr den Zweck verfolgen, den Körper zu parfümieren, wäre die Seife auch gleichzeitig als Vehikel für die Riechstoffe aufzufassen, z. B. an Stelle des Alkohols der Extraits, ebenso wie der Seife auch die Rolle eines ausgesprochenen Vehikels resp. Adjuvans bei den antiseptischen Seifen zukommt, wie dies auch bei gewissen seifenhaltigen Salben und anderen Präparaten der Fall ist.

Die Herstellung der Toiletteseifen.

Im nachstehenden geben wir eine gedrängte Übersicht der maschinellen Verarbeitungsmethoden der Grundseife zwecks Herstellung von Toiletteseife.

Die getrocknete Grundseife wird zunächst zerschnitten und die Riegel in der Hobelmaschine (Abb. 24) zu Spänen verarbeitet, die

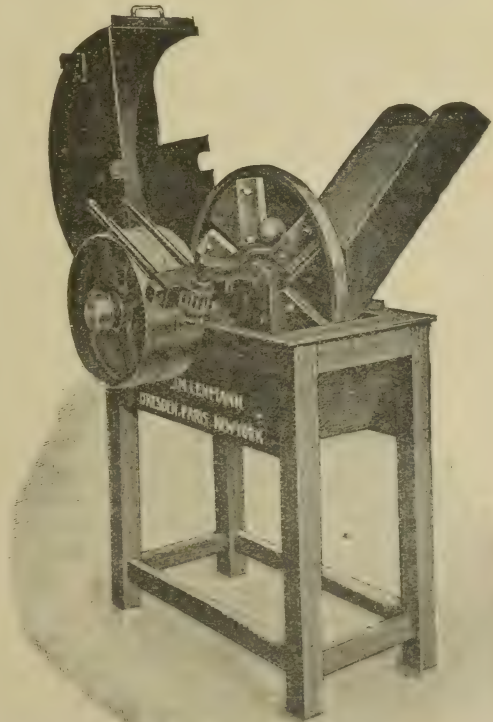


Abb. 24. Seifenhobel.

alsdann nochmals nach Bedarf übertrocknet werden. Diese Späne werden alsdann mit den nötigen Riechstoffen und Farblösungen in der Mischmaschine (Abb. 25 u. 25a) vorgemischt.

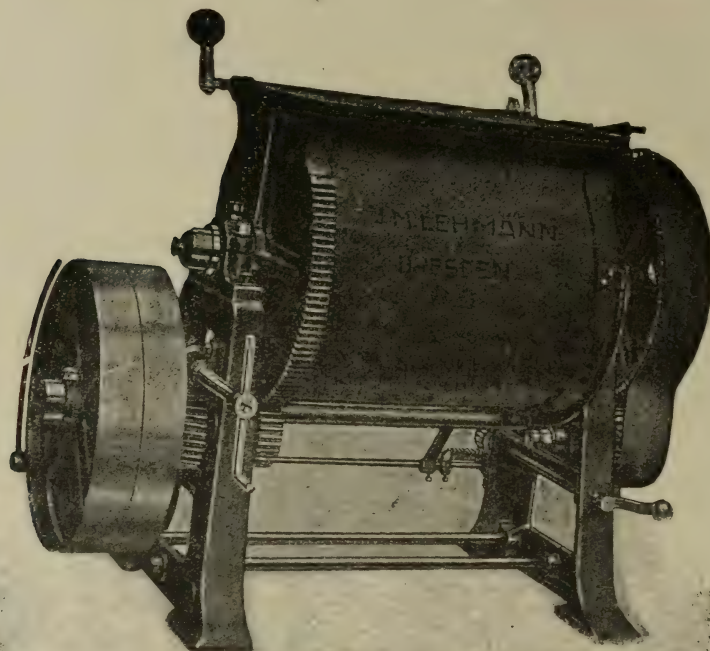


Abb. 25. Mischmaschine, gebrauchsfertig.

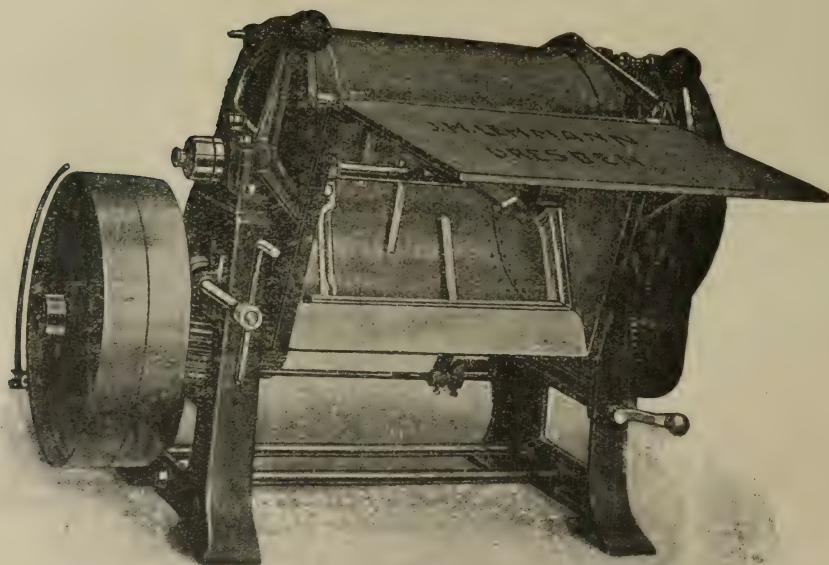


Abb. 25a. Mischmaschine, geöffnet.

Bezüglich der Parfümierung ist vor allem auf das Verhalten gewisser Riechstoffe gegenüber dem Seifenkörper Rücksicht zu nehmen und eine entsprechende Auswahl zu treffen, wozu eine große Erfahrung auf diesem Gebiete gehört und Spezialkenntnisse erforderlich sind.

So sind beispielsweise bei Seifen, welche weiß bleiben sollen, alle Riechstoffe auszuschließen, die früher oder später eine Dunkelfärbung der Seifenmasse verursachen würden (Vanillin u. a.), überhaupt gilt auch bezüglich der Parfümierung der Toiletteseifen das, was wir bezüglich der Extraits gesagt haben.

Die gut vorgemischten Späne kommen alsdann in die Piliemaschine (Abb. 26), wo sie nach mehrmaligem Passieren der Walzen zu dünnen gleichmäßig parfümierten

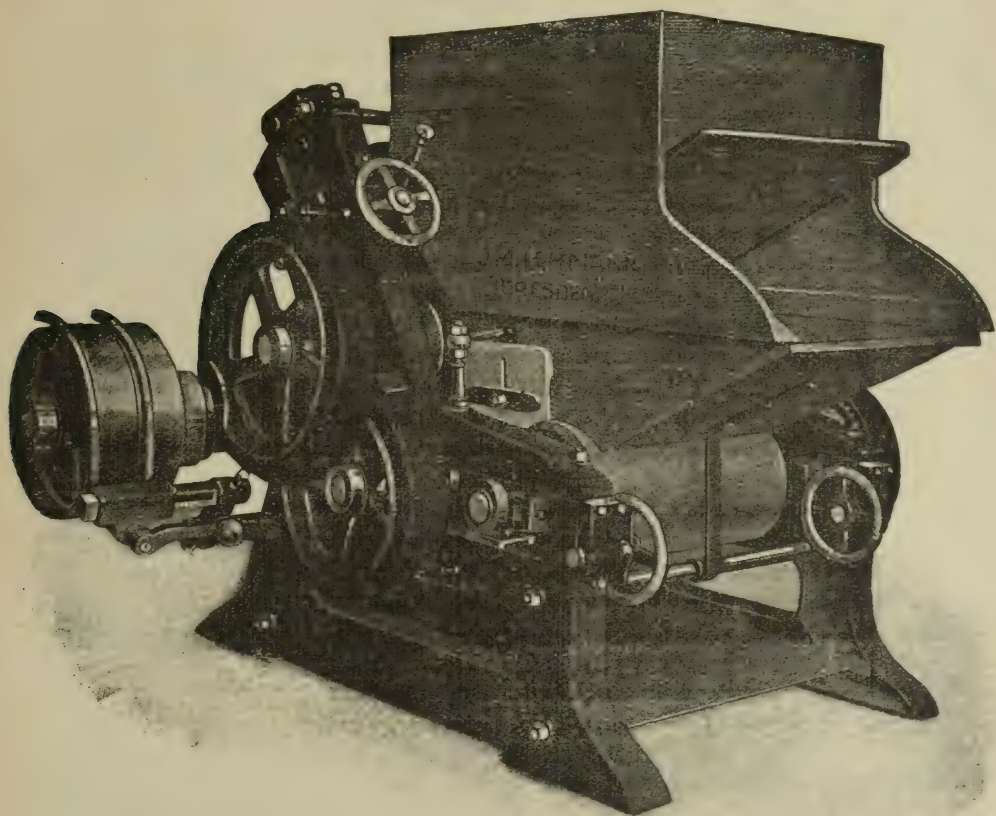


Abb. 26. Piliemaschine (Broyeuse).

und gefärbten Blättern ausgewalzt werden, die durch eingesetzte Messer in Form von Bändern von den Walzen losgelöst werden. Sobald die nötige Gleichmäßigkeit der Parfümierung und Färbung erzielt ist, sammelt man diese Seifenbänder und bringt dieselben direkt in die Peloteuse oder Ballmaschine (Abb. 27), wo diese Bänder zusammengepreßt werden und so in Form eines kompakten Stranges, der durch Mundstücke beliebig geformt werden kann, aus der Peloteuse herausgepreßt werden, um an der Austrittsöffnung, am besten automatisch, in Stücke gewollter Größe zerschnitten zu werden.

Diese, entsprechend der Stanzengröße geschnittenen Strangstücke, werden eventuell leicht über trocknet und dann in der Presse (Abb. 28) endgültig geformt.

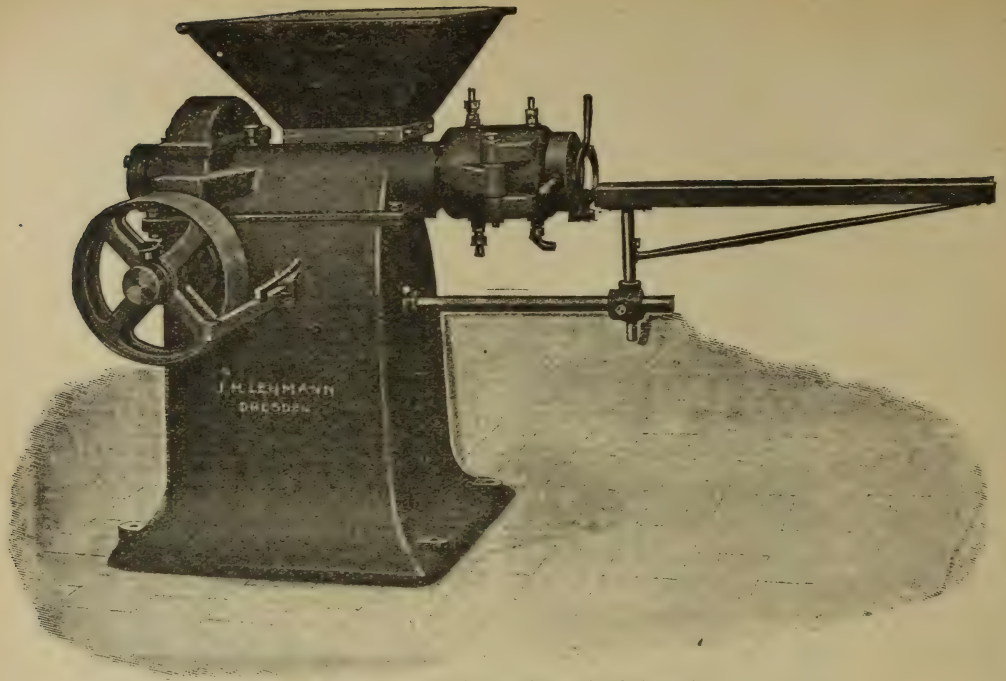


Abb. 27. Ballmaschine (Peloteuse)-

Die gepreßten Stücke werden alsdann sauber abgekantet, poliert und eingewickelt, um so in den Handel zu kommen.

Diverse Kosmetika.

Unter den zahlreichen kosmetischen Spezialitäten meist untergeordneter Art konnten in vorliegender Abhandlung nur solche berücksichtigt werden, die ein gewisses kosmetisches Interesse rechtfertigen, und kommen hier vor allem die Sommersprossen-, Hühneraugen- und Warzenmittel in Betracht.

Sommersprossenmittel.

Die Sommersprossen oder Epheliden

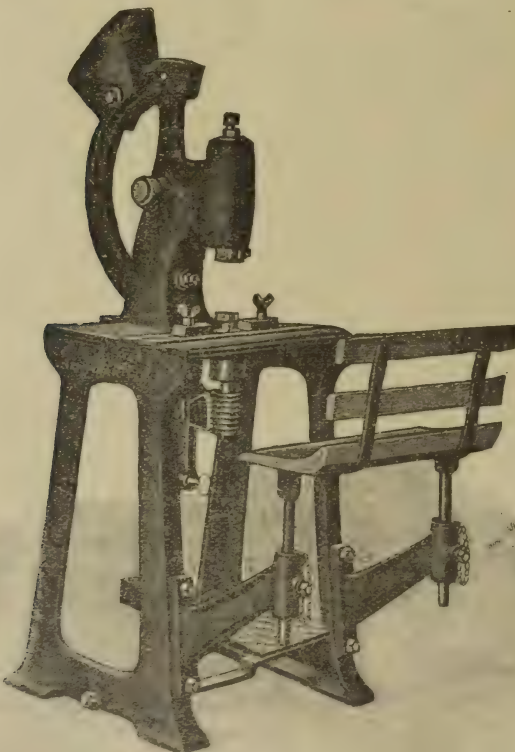


Abb. 28. Seifenpresse.

sind Pigmentflecke, die infolge einer anormalen Pigmentakkumulierung an einzelnen Stellen der Epidermis auftreten.

Inwieweit das Sonnenlicht an ihrer Entstehung direkt beteiligt ist, ist noch nicht ganz sicher festgestellt, jedoch beweist die Tatsache, daß Epheliden auch an Körperstellen vorkommen, die dem Sonnenlichte nicht ausgesetzt sind, daß ihre Entstehung jedenfalls nicht ausschließlich greller Lichtwirkung zuzuschreiben ist, auch ist sicherlich eine individuelle Veranlagung, die häufig mit der natürlichen Haarfarbe korrespondiert (Rothhaarige inklinieren besonders stark zu Epheliden, Blondinen stärker als brünette Personen), von nicht unerheblichem Einfluß auf die Bildung von Sommersprossen.

Tatsache ist es indes, daß verblaßte Epheliden unter dem Einflusse des Sonnenlichtes spontan und oft mit großer Intensität des bräunlichen Pigmentes hervortreten, was jedenfalls die populäre Bezeichnung „Sommersprossen“ rechtfertigt.

Die Zahl der im Handel als Spezifika gegen die Epheliden angepriesenen und vertriebenen Mittel ist Legion, leider kann aber nicht behauptet werden, daß sich alle diese Mittel durch sichere Wirkung auszeichnen, und viele sind entweder gänzlich unwirksam, oder aber von gewissenlosen Puschern aus toxisch wirkenden oder hautschädigenden Substanzen zusammengesetzt, vor deren Gebrauch eindrücklichst gewarnt werden muß.

Es hat sich denn auch, was nicht verkannt werden darf, des konsumierenden Publikums ein oft nur zu gerechtfertigtes Mißtrauen gegen die Sommersprossennmittel bemächtigt, dem wirkungsvoll nur durch Herstellung einwandfreier, harmloser Präparate verschiedener Form und Zusammensetzung begegnet werden kann, und wollen wir uns jetzt etwas eingehender mit jenen Substanzen beschäftigen, die zur Bekämpfung der Epheliden geeignet sind.

Wenn wir vorstehend auf die Erzeugung von solchen kosmetischen Mitteln verschiedenartiger Zusammensetzung zur Bekämpfung der Sommersprossen hingewiesen haben, so geschah dies in Erwägung des Umstandes, daß man mit einem einzigen Spezifikum keineswegs bei allen Personen gleichmäßige Resultate erzielen kann, weil gewisse Mittel, die bei dem einen wirksam sind, bei anderen oft völlig versagen.

Es empfiehlt sich also stets mehrere Sorten Sommersprossennmittel herzustellen, die entweder aus Gemengen mehrerer Spezifika bestehen oder aber für sich jedes getrennt ein solches Spezifikum enthalten.

Zur Erläuterung der spezifischen Wirkung gewisser Agentien, denen eine pigmentzerstörende Wirkung zuzuschreiben ist, wollen wir uns im nachstehenden mit der Behandlung der Epheliden etwas eingehender beschäftigen.

Wie erwähnt, existiert also ein in allen Fällen gleich sicher wirksames Spezifikum gegen Epheliden bis jetzt noch nicht.

Prophylaktisch läßt sich dem Auftreten von Sommersprossen entgegenarbeiten durch Tragen brauner Schleier u. dgl. oder aber durch Auftragen braungefärbter Puder oder Cremes.

In leichten Fällen kann zur Bekämpfung dieser Pigmentanomalie Zitronensäure (Zitronensaft) vorteilhaft verwendet werden, auch weißes Quecksilberpräzipitat leistet oft sehr gute Dienste.

Rp. Hydrarg. praec. alb.
Bismuth. subnitr. aa 5,0
Ung. Leniens 20,0
MDS. Salbe.

Auch Schwefelpräparate werden mit gutem Erfolg verwendet, ebenso Boraxlösungen. In manchen Fällen ist auch eine Applikation von alkalischer Seife (speziell

Kaliseife) indiziert, die allerdings mit oft sehr heftiger Hautreizung einhergeht. Auch Salizylsäure, Borsäure, Milchsäure, Resorzin, Karbolsäure u. a. werden zur Bekämpfung der Epheliden verwendet.

Als besonders wirkungsvoll haben sich in letzter Zeit die Peroxyde und vor allem das Wasserstoffsuperoxyd erwiesen. Letzteres besonders in Form des 30%igen „Perhydrol“ Merck, und hat die Verwendung dieser aktiven Sauerstoff entwickelten Mittel auch in der Bekämpfung der Epheliden eine sehr große Ausdehnung genommen.

Auch das Natriumperborat leistet sehr gute Dienste, indem bei diesem Salz außer der Sauerstoffwirkung noch die des Borax zum Ausdrucke kommt.

Nachstehend geben wir noch einige Vorschriften zur Herstellung von Sommer-sprossenmitteln:

| | | | |
|--------------------|--------|-------------------|-------|
| 1. Perhydrol Merck | 100,0 | 2. Perhydrol | 10,0 |
| Aq. Rosar. | 800,0 | Glycerini | 20,0 |
| — | — | Sapo kalin. | 50,0 |
| 3. Boracis | 15,0 | 4. Acid. salicyl. | 2,0 |
| Aq. dest. | 150,0 | Lanolini | 98,0 |
| — | — | — | — |
| 5. Natriumperborat | 550 g | 6. Sapo medical. | 820,0 |
| Talcum | 1000 „ | Acid. salicyl. | 10,0 |
| | | β -Naphthol | 20,0 |
| | | Glycerini | 50,0 |
| | | Boracis | 50,0 |
| | | Sulf. depur. | 50,0 |

Natriumsuperoxydseife (Unna):

| | |
|------------------|------|
| Sapo medicat. | 70,0 |
| Ol. Paraff. | 30,0 |
| Natr. peroxydat. | 15,0 |

Gegen übermäßige Schweißabsonderung gebraucht man vorteilhaft verdünnte Formaldehydlösungen sowie Mischungen, die Salizylsäure, Borsäure u. a. enthalten.

Einige Vorschriften mögen die Herstellung solcher Mittel erläutern:

| | | | |
|-------------------|---------|----------------|--------|
| 1. Boracis | 4,0 | 2. Formalini | 15,0 |
| Ac. salicyl. | 4,0 | Tinct. Benzoes | 10,0 |
| Ac. boric. | 1,0 | Aq. dest. | 1000,0 |
| Glycerini | 16,0 | | |
| Spir. vini | 16,0 | | |
| 3. Acid. salicyl. | 5,0 | | |
| Acid. boric. | | | |
| Acid. tartar. | aa 10,0 | | |
| Zinc. oxyd. | | | |
| Talc. | aa 40,0 | | |

Mittel gegen Warzen, Schwielen und Hühneraugen.

Zur Beseitigung dieser hornartigen Gebilde verwendet man u. a. Salizylsäure, Milchsäure, Essigsäure (Trichloressigsäure) u. a.;

z. B. Hühneraugen-Collodium.

Acid. salicyl. 20,0

Collodii 80,0

Auch chromsaure Salze, Formalin u. a. werden speziell gegen Warzen verwendet.

Spezielle Parfümierungstechnik.

Bei Besprechung der allgemeinen Methoden der Parfümierung haben wir bereits gewisse allgemeine Punkte bezüglich der Parfümierung der einzelnen Sorten der Kosmetika berührt, es bleibt uns also an dieser Stelle nur noch übrig in großen Zügen auf die Zusammensetzung einiger Parfümmischungen einzugehen, unter Erwähnung der wichtigsten hierzu in Frage kommenden Riechstoffe.

Das dies bei dem uns zur Verfügung stehenden sehr beschränkten Raume nur in ganz summarischer Form möglich sein konnte, versteht sich wohl von selbst, andererseits aber glauben wir, daß unsere Abhandlung über die speziellen Methoden der chemischen Technologie der Kosmetika keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben könnte, wenn gewisse elementare Begriffe der Parfümierungsmethoden, deren Rolle in der angewandten Kosmetik keineswegs eine unerhebliche ist, nicht wenigstens in summarischer Form Erwähnung gefunden hätten.

Die Zahl der dem modernen Parfumeur zur Verfügung stehenden Riechstoffe und Aromaten ist Legion und verfügt man heute, außer den von der Natur in beschränkter Anzahl und wechselnder Qualität gelieferten Riechstoffen, über eine große Auswahl chemisch isolierter oder synthetisch aufgebauter Odorantien von ziemlich einheitlicher Beschaffenheit, die eine schier ins Unendliche gehende Variierung der geruchlichen Effekte ermöglichen.

In gedrängter Übersicht zusammengefaßt, haben wir also zu unterscheiden:

I. Natürliche Riechstoffe.

- a) Ätherische Öle durch Destillation der Pflanzen oder Pflanzenteile gewonnen.

Hierher gehören das Zitronen-, Bergamott-, Neroli-, Lavendel-, Nelken-, Zimt-, Pfefferminz-, Anisöl, das Rosenöl u. a.

- b) Blütenöle nicht durch Destillation gewonnen, sondern durch Fettinfusion (Enfleurage etc.) oder Extraktion der Blüten mit Petroläther, Alkohol o. a.

Hier sind zu nennen die fetten Blütenpomaden, die in Grane bereitet werden und mit dem Dufte der Blüten gesättigt sind.

Von ganz besonderer Reinheit sind die sogenannten Essences absolues, die in höchster Konzentration durch Extraktion der Blüten mit Petroläther und Nachbehandlung mit Alkohol gewonnen werden und als solche ein geradezu ideales Material zur Erzeugung feiner Parfümerien darstellen. Geruchlich unterscheiden sich die aus derselben Pflanze, selbst dem gleichen Teile derselben entweder durch Destillation oder durch Extraktion erhaltenen Öle oft ganz erheblich. So riecht das durch Extraktion gewonnene Rosenöl viel feiner wie das destillierte, ebenso wie auch das aus Orangenblüten durch Extraktion gewonnene Öl (Essence de Fleurs d'oranger) viel feiner riecht, wie das durch Destillation aus diesen Blüten erhaltene Neroliöl.

II. Künstliche Riechstoffe.

Dieselben sind entweder auf chemischem Wege aus ätherischen Ölen isolierte, in diesen natürlich enthaltene Bestandteile, oder aber durch die organische Synthese aufgebaut, in gleicher Form in den Pflanzen vorkommend, oder nicht.

Wir unterscheiden:

a) Einfache, rein chemisch definierte Körper
wie Aldehyde, Ester, Ketone usw.

Hierher gehören:

Vanillin, Cumarin, Heliotropin, Eugenol, Iso-Eugenol, Benzaldehyd, Bromelia, Benzylazetat, Terpeneol, Menthol, Jonon, künstlichen Moschus, Geraniol, Linalool, Citral, Anthranilsäuremethylester u. a.

b) Komplexe, empirische Gemische,
die Nachahmungen gewisser ätherischer oder Blütenöle darstellen und durch Mischen verschiedener Körper hergestellt sind, wie z. B. künstliche Neroli-, Bergamotte-, Rosenöle usw.

III. Riechende Drogen.

Hier sind zu nennen: Ambra, Moschus, Zibet, Tolubalsam, Siam-Benzoe, Styrax, Labdanum, Iriswurzel, Abelsonschussamen u. a.

Nachdem wir in vorstehendem eine kurze summarische Übersicht der einzelnen Riechstoffsarten gegeben haben, wollen wir uns nunmehr mit der Komposition einiger Gerüche befassen, die zur Parfümierung der kosmetischen Mittel Verwendung finden können.

Rosenparfüm: Zum Parfümieren mit Rosengeruch dient vor allem das echte Rosenöl, außerdem kommen Gemische aus Rhodinol, Geraniol und Phenyläthylalkohol in Frage, die oft allein genügen, um den kosmetischen Mitteln einen angenehmen Rosengeruch zu verleihen. Auch Geraniumöle dienen als Ersatz des echten Rosenöles.

Rosenöliterationen:

| | | | |
|--------------------|-------|--------------------|-------|
| 1. Geraniol | 100 g | 2. Rhodinol | 400 g |
| Rhodinol | 100 „ | Geranium, franz. | 100 „ |
| Rosenöl, echt | 5 „ | Phenyläthylalkohol | 200 „ |
| Geranium, afrikan. | 15 „ | Geraniol | 200 „ |
| | | Rosenöl, echt | 20 „ |

Maiglöckchenparfüm: Außer mit den im Handel befindlichen synthetischen Maiglöckchenölen wird dieses Parfüm in ziemlich annähernder Weise durch Gemische von Linalool und Ylang-Ylangöl wiedergegeben.

| | | | |
|---------------|-------|---------------|------|
| 1. Linalool | 400 g | 2. Linalool | 40 g |
| Ylang-Ylangöl | 100 „ | Ylang-Ylangöl | 10 „ |
| | | Rosenöl, echt | 3 „ |

Fliederparfüm: Das Terpeneol, ein Terpendervivat, besitzt einen sehr ausgeprägten Fliedergeruch und dient in Gemischen mit anderen Riechstoffen zur Wiedergabe dieses Parfüms:

| | | | |
|-----------------|-------|---------------|-------|
| 1. Terpeneol | 500 g | 2. Terpeneol | 600 g |
| Rosenöl, kstl. | 200 „ | Neroli, kstl. | 100 „ |
| Jasmin, kstl. | 100 „ | Jasmin, kstl. | 100 „ |
| Bergamottöl | 20 „ | Vanillin | 20 „ |
| Geraniol | 40 „ | | |
| Anisaldehyd | 20 „ | | |
| Neroliöl, kstl. | 20 „ | | |

Jasminparfüm: Hier wird vor allem das Benzylazetat benutzt, zu feinen Parfümieren jedoch stets auch echtes Blütenöl herangezogen.

| | | | |
|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
| 1. Benzylazetat | 600 g | 2. Benzylazetat | 600 g |
| Linalool | 100 „ | Linalylazetat | 150 „ |
| Anthranilsäuremethylester | 15 „ | Linalool | 100 „ |
| Indol | 10 „ | Anthranilsäuremethylester | 20 „ |

Veilchenparfüm: Zur Erzeugung feinsten Parfümerien zieht man stets auch das natürliche Blütenöl heran, in der Mehrzahl der Fälle aber werden die modernen Veilchenparfüms mit Jonon hergestellt, unter gleichzeitiger Verwendung von Cassieöl (nicht zu verwechseln mit Cassia-Zimtöl) und Iriswurzöl:

| | | | |
|---------------------------|-------|---------------|------|
| 1. Jonon 100%, chem. rein | 400 g | 2. Jonon | 50 g |
| Jasmin, kstl. | 250 „ | Iris-Santalol | 10 „ |
| Cassie-Blütenöl absol. | 5 „ | Ylang-Ylangöl | 2 „ |
| 3. Jonon | 60 g | | |
| Bergamottöl | 100 „ | | |
| Ylang-Ylangöl | 5 „ | | |
| Irisöl (konkret.) | 15 „ | | |

Noch viele andere Gerüche lassen sich unter Verwendung von Gemischen natürlicher und künstlicher Riechstoffe herstellen, hierauf näher einzugehen, ist uns jedoch aus den weiter oben bereits dargelegten Gründen unmöglich. Zwecks eingehenderer Information über spezielle Parfümierungsmethoden verweisen wir auf die Handbücher der Parfümerie.

Wir sind nunmehr am Schlusse des Abschnittes „Chemische Technologie der Kosmetika“ angelangt und glauben wir alles, was für die generelle Bereitung der wichtigsten Sorten kosmetischer Mittel wissenswert erscheint, in knapper, aber nicht zu dürftiger und übersichtlicher Form besprochen zu haben. Wir maßen uns indessen nicht an, ein so abwechslungsreiches und vielseitiges Gebiet wie das vorliegende in wirklich ganz erschöpfender Weise behandelt zu haben, was in Betracht der Möglichkeit schier unbegrenzter Modifikationen — selbstverständlich dies nur im Rahmen der Kompatibilität der Materialien und genauer Kenntnis gewisser grundlegender, nicht variabler Prinzipien — auch hier nur in dem Sinne geschehen konnte, daß die Methodik der Arbeitsmethoden in chemisch-technologischer Hinsicht eingehend besprochen und, wo erforderlich, diese durch praktische Beispiele erläutert wurde. Jedenfalls hoffen wir durch die streng systematische Anordnung des Stoffes wenn auch in bescheidenem Maße dazu beigetragen zu haben, auch das Spezialgebiet der kosmetischen Chemie so auszugestalten, wie es dem Zwecke dieses Gesamtwerkes entspricht.

Literatur.

- Trommsdorf, Toilettekunst, 1804.
Mann, H., Die moderne Parfümerie. H. Zirekowski. Augsburg.
—, Die Schule des modernen Parfumeurs. Ebenda.
Koller-Winter, Die Technik der Kosmetik. Hartleben. Wien-Leipzig.
Hirzel, Toiletten-Chemie. J. J. Weber. Leipzig 1892.
Larcher, Parfümerien. Jänecke. Hannover.
Askinson-Winter, Die Parfümeriefabrikation. Hartleben. Wien-Leipzig.
Deite, Die Seifenfabrikation. 2. Bde. Springer. Berlin.
Paschkis, Kosmetik für Ärzte. Hölder. Wien.
Saalfeld, Kosmetik. Springer. Berlin.
Eichhoff, Kosmetik. Franz Denticke. Leipzig u. Wien.
Joseph, Handbuch der Kosmetik. Veit & Co. Leipzig.
Orlowsky, Schönheitspflege. A. Stuber. Würzburg.
Claren, Kosmetik. Monachia. München.
Klein, Das Haarfärben. Friseur-Zeitung. Berlin.
Dietrich, Pharmazeutisches Manual.
Hager, Pharmazeutische Praxis. Berlin 1919.

- , Pharmazeutisch-techn. Manuale. Joh. Ambrosius Barth. Leipzig.
- Hell, Pharmazeutisch-techn. Manuale. Urban & Schwarzenberg. Berlin-Wien.
- Mierzinski, Die Riechstoffe. Bernh. Friedr. Voigt. Leipzig 1894.
- Cohn, Die Riechstoffe. Vieweg. Braunschweig.
- Jessner, Kosmetische Hautleiden. C. Kabitzsch. Würzburg.
- , Des Haarschwunds Ursachen und Behandlung. C. Kabitzsch. Würzburg.
- , Bartflechten und Flechten im Bart. C. Kabitzsch. Würzburg.
- „Kosmetik“ in Lange, Chemisch-Technische Vorschriften. Spamer 1916.
- „Kosmetika“ von Bernatzik in Eulenburgs Realenzyklopädie.
- Riecke, Hygiene der Haut, Haare und Nägel. Moritz-Stuttgart.
- Dittel, Kosmetik 1844.
- Dachauer, Kosmetische Rezeptierkunst 1864.
- Hauer, M., Die Fabrikation der Parfümeriewaren. Leipzig 1895.
- Berichte von Schimmel & Co. Miltitz, Heine & Co. usw.
- Schultz-Vollmer, Haut, Haare, Nägel. Leipzig 1898.
- Otto, L'industrie du parfums. Dunot et Pinat. Paris.
- Charahot, Le parfum chez la plante. Doui et Fils. Paris.
- Piesse, Histoire du parfums.
- , Chimie du parfums.
- , Des odeurs, du parfums et des cosmétiques.
- Charahot-Dupont-Pillet, Les huiles essentielles. Baillière et Fils. Paris.
- Charahot, Les parfums artificiels. Ebenda.
- Malepeyre, Traité complet de toutes les branches de le parfumerie.
- Durvelle, Fabrication des essences et des parfums. J. Fritsch. Paris.
- , Nouveau Guide du Parfumeur. Ebenda.
- Ferville, Manuel du coiffeur-parfumeur. Baillière. Paris.

Kapitel 31.

Der gewerbliche Rechtsschutz in der kosmetischen Industrie.

Von Patentanwalt Dr. Julius Ephraim-Berlin.

A. Patentwesen.

I. Deutschland.

1. Patentfähige Erfindungen.

Der Begriff der patentfähigen Erfindung ist im Patentgesetze nicht festgelegt, vielmehr ist es nach der bei der Schöpfung des 1. deutschen Patentgesetzes ausgesprochenen ausdrücklichen Absicht des Gesetzgebers der Rechtsprechung und der Wissenschaft vorbehalten worden, festzustellen, was unter einer Erfindung zu verstehen ist. Alle bisherigen Versuche, eine lückenlose Definition der Erfindung zu geben, scheiterten daran, daß stets ein subjektives Moment in der Begriffsbestimmung enthalten war, so daß die richterliche Entscheidung durch das Patentamt im einzelnen Falle die freie Würdigung der Sachlage auszusprechen hatte. Je nach der Entwicklung der Technik auf den einzelnen in Frage kommenden Industriegebieten müssen höhere oder geringere Anforderungen an den Erfindungsbegriff gestellt werden. In einer empirischen, wissenschaftlich wenig erforschten Technik werden geringere Anforderungen an die Erfindung gestellt werden müssen, als in einer Industrie, welche wissenschaftlich eingehend erforscht ist. Die kosmetische Industrie ist nicht ein einheitliches Gebiet, so daß sich über den Begriff der patentfähigen Erfindung, soweit eine Abweichung von demjenigen, was bisher bekannt war vorliegt, nichts sagen läßt.

Für die patentfähige Erfindung ist die Neuheit notwendig. Dieselbe ist im § 2 des Patentgesetzes negativ festgestellt, indem gesagt wird, was nicht als neu gilt, während im § 1 des Patentgesetzes ausdrücklich erklärt ist, daß Patente nur für neue Erfindungen erteilt werden. Eine Erfindung gilt nicht als neu, wenn sie zur Zeit der Anmeldung in öffentlichen Druckschriften aus den letzten 100 Jahren so beschrieben worden ist oder im Inlande so offenkundig benutzt ist, daß danach die Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint. Für die kosmetische Industrie ist bei der offenkundigen Vorbenutzung zu beachten, daß dieselbe, soweit sie patenthindernd ist, auf das Inland beschränkt ist. Wenn also ein Verfahren im Ausland bekannt geworden ist oder lediglich im Auslande offenkundig ausgeführt wurde, ohne daß eine Veröffentlichung in öffentlichen Druckschriften stattfand, aber die Benutzung nicht im Inlande stattfand, so liegt kein Hindernis für die Patentierung vor. Überhaupt wird die Patentierung nicht da-

durch gehindert, daß die Erfindung irgendjemandem bereits bekannt war, vielmehr ist es für den Ausschluß der Patentfähigkeit notwendig, daß diese Kenntnis auf Grund einer offenkundigen Vorbenutzung im Inlande bestand. Ein weiterer Umstand, der gerade in der kosmetischen Industrie öfter eintritt, besteht darin, daß die Kenntnis der Erfindung infolge offenkundiger Vorbenutzung nicht lediglich auf Besichtigung des Verfahrens begründet sein muß. Wenn der Sachverständige aus dem Erzeugnisse, beispielsweise aus der vom Auslande nach Deutschland gekommenen Ware, durch eine sachverständige Untersuchung den Inhalt der Erfindung erkennen kann, so besteht offenkundige Vorbenutzung, welche die Patentfähigkeit ausschließen würde. Bedingung ist in diesem Falle nur, daß dem Sachverständigen die Untersuchungsmethoden auf Grund der allgemeinen fachlichen Kenntnisse geläufig waren und daß zu der Ableitung der Erfindung auf Grund des Vertriebes der Ware keine erfinderische Tätigkeit notwendig war.

Welche Anforderungen an das Wissen des Sachverständigen im allgemeinen zu stellen sind, unterliegt der Beurteilung des Patentamtes, ohne daß ein Beweis für das Nichtkennen oder die Möglichkeit des Kennens durch den Sachverständigen gegeben wäre.

Das Patentgesetz unterläßt es, die patentfähigen Arten von Erfindungen, z. B. Maschinen, Einrichtungen, Verfahren, Erzeugnisse, anzuführen. Nur einige Arten von Erfindungen sind ausdrücklich vom Patentschutze ausgenommen (siehe weiter unten). Eine gewisse Beschränkung für die patentfähigen Erfindungen besteht darin, daß nach der zweifellosen Bestimmung des Patentgesetzes nur technische Erfindungen patentiert werden sollen. Diese Begrenzung des Patentgesetzes wird bisweilen mit dem Begriff der Erfindung verbunden, während nach anderer Auffassung die Beschränkung sich aus dem Begriff der „gewerblichen Verwertbarkeit“ ableitet. Unter gewerblicher Verwertbarkeit ist nicht zu verstehen, daß aus der Erfindung ein Nutzen gezogen werden kann. Es gibt unstreitig Erfindungen, die dem Urheber einen beträchtlichen Geldgewinn verschaffen, während die Nichtpatentfähigkeit unbestreitbar ist. Gewisse Handelsmethoden, z. B. der Verkauf zum Selbstkostenpreise einschließlich eines gewissen prozentualen Aufschlages, können dem Benutzer einen beträchtlichen Gewinn bringen. Trotzdem würde der Erste, der auf diese Handelsmethode gekommen wäre, keinen Patentschutz haben erlangen können. Unter der gewerblichen Verwertbarkeit ist die technische Erfindung zu verstehen. Im allgemeinen definiert man gewerbliche Verwertbarkeit als Bearbeitung und Verarbeitung von Rohstoffen (Schanze, „Recht der Erfindungen und Muster“). Allerdings hat sich im Laufe der patentamtlichen Praxis herausgestellt, daß diese Definition etwas zu eng ist. Man ist dazu übergegangen, daß unter der gewerblichen Verwertbarkeit die Möglichkeit der Benutzung durch Herstellung oder Gebrauch in gewerblichen Betrieben zu verstehen ist (Patentamt, Beschwerdeabteilung II, 12. Juni 1914, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1914, Seite 259). Auch diese Bestimmung dürfte nicht abschließend sein, vielmehr kann man wohl damit rechnen, daß mit der Zeit auch diese Definition erweitert wird. Es gibt hiernach eine Reihe von Erfindungen, die nicht patentfähig sind, obgleich dies im Patentgesetze nicht ausdrücklich angegeben ist. Der Grund für die Ablehnung der Patentierung dieser Erfindungen besteht ausschließlich darin, daß man ihre gewerbliche Verwertbarkeit bzw. ihre technische Natur verneint. Zu diesen Erfindungen gehören alle Maßnahmen, welche sich auf die Behandlung des lebenden Körpers beziehen und welche auf physiologischen Wirkungen beruhen. Das wichtige Gebiet der kosmetischen Behandlung des Körpers, z. B. der Massage oder dergleichen, ist hiernach von der Patentierung ausgeschlossen. Die Verwendung eines an sich bekannten Wassers,

der aus wäßrigen Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd unter der Einwirkung katalytisch wirkender Stoffe entwickelten Flüssigkeit mit Sauerstoff, als Badewasser, ist nicht patentfähig, weil die Verwertung der Erfindung nicht gewerblich ist. Wenn für einen an sich bekannten Gegenstand lediglich eine therapeutische Verwendung aufgefunden wird, so ist diese Verwendung kein Verfahren der industriellen gewerblichen Produktion, für welche Verfahren allein der Patentschutz geschaffen worden ist (Patentamt, Beschwerdeabteilung II, 30. Dezember 1904, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1905, Seite 4). Wo immer als Objekt einer mechanischen oder chemischen oder elektrischen Verfahrensweise der lebende menschliche Körper dienen soll, fehlt dieser Tätigkeit das Merkmal der gewerblichen Gütererzeugung oder der Bearbeitung wirtschaftlicher Güter. Die Art und Weise, wie man Veränderungen des Inneren oder des Äußeren des Menschenkörpers hervorruft, hängt wesentlich von Rücksichten, Regeln und Wirkungen ab, die außerhalb des Gebietes der Industrie und der Technik liegen und die überdies in jedem einzelnen Falle den persönlichen Eigenschaften und Bedürfnissen entsprechen und verschieden sind, so daß Anweisungen dieser Art nicht eine jedesmal gleichmäßig verlaufende Befolgung vertragen und nicht eine beliebige Wiederholung des Verfahrens sicherstellen, sondern in erster Linie die gedankliche Überlegung, die rein geistige Tätigkeit des Behandelnden betreffen (Patentamt, Beschwerdeabteilung, 1. März 1906, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1906, Seite 215). Ebenso wurde ein Verfahren zur Beschleunigung der Ausbrütung von Eiern als nicht patentfähig erklärt (Patentamt, Beschwerdeabteilung, II, 3. Februar 1915, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1915, Seite 31). Ärztliche; einschließlich tierärztliche Heilverfahren sind des Patentschutzes nicht fähig. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um die Beseitigung oder Linderung einer Krankheit, um die Beseitigung eines Körperschadens oder um die Belebung und Steigerung der natürlichen Funktionen des tierischen Organismus (Verdauung, Wachstum, Zeugung) handelt. Entsprechend diesen Grundsätzen sind hiernach kosmetische Verfahren nicht als patentfähig anzusehen. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden die Verfahren zum Färben der Haare, falls diese Verfahren rein technischer Art sind (Behandlung mit bestimmten Flüssigkeiten und dergleichen) und nicht auf einer physiologischen Beeinflussung des Haares beruhen. Beispielsweise sind die Patente 47 349, 51 073, 291138, 293 232 zum Färben von toten oder lebenden Haaren erteilt worden. Das Patentamt hat einmal diese Patenterteilungen damit begründet, weil das gefärbte Haar einen Handelsgegenstand darstellt. Wenngleich dieser Begründung nicht unbedingt zugestimmt werden kann, so ist es doch zutreffend, daß zwischen dem lebenden, am Menschen oder Tiere befindlichen Haare und dem Haare auf einem Felle oder Pelze kein grundsätzlicher Unterschied besteht. Man sieht hieraus, daß die Frage jedenfalls flüssig ist, und daß es immerhin auch Verfahren gibt, die, obgleich sie sich auf den lebenden Körper beziehen, nicht ohne weiteres als nichtpatentfähig angesehen werden können. Beispielsweise sind auch verschiedene Verfahren zur Füllung von Zähnen (Plombieren) patentiert worden, z. B. 216 213, 220 724. Als patentfähig kann man diejenigen Verfahren ansehen, welche zwar den menschlichen Körper betreffen, aber rein mechanisch auf ihn einwirken. Beispielsweise sind auch folgende Patente erteilt: Verfahren zur Entfernung tief genähter Nähte aus Wunden (150 666), Verfahren zur Entfernung von magnetisierbaren Fremdkörpern aus dem Auge oder einem anderen Körperteile (155 294), Entfernen der Haare beim Haarschneiden durch Behandlung der Körperstelle mit einem blasenden Luftstrom (200 701), Formen des Schnurrbarts mit einer Bartbinde unter Vorordnen mittels eines Kammes und Umlegen einer Schnur (238 876), Herstellung

einer Wasserondulation am lebenden Haar durch Auflegen einer Platte und Auflegen von Stäben (227 707).

Während die Patentfähigkeit von Verfahren zur Behandlung des Körpers entsprechend den vorstehenden Ausführungen im allgemeinen verneint werden muß und nur ausnahmsweise besteht, ist die Patentfähigkeit von Einrichtungen (Apparaten, Gegenständen, Mechanismen), um bestimmte Beeinflussungen des Körpers vorzunehmen, als unbestritten anzusehen. Bei den mechanischen Einrichtungen, selbst wenn dieselben für die Behandlung des menschlichen Körpers bestimmt sind, besteht die gewerbliche Verwertbarkeit deshalb, weil die Herstellung der mechanischen Einrichtungen rein technisch ist und die Vorrichtungen im Handel vertrieben werden können. Obgleich der Umstand, daß ein Gegenstand im Handel vertrieben werden kann, für die Annahme der gewerblichen Verwertbarkeit nicht ausschlaggebend ist, hat er im vorliegenden Falle Bedeutung, weil dadurch festgestellt wird, daß es sich nicht um eine im Einzelfalle vorzunehmende Behandlung des menschlichen Körpers handelt. Die Patentfähigkeit besteht bei mechanischen Vorrichtungen selbst dann, wenn die Wirkung nur am lebenden Körper möglich ist. Dementsprechend ist ein Warzenabschluß für stillende Mütter patentiert, bei dem die Brustwarze durch ein elastisches Hütchen, z. B. aus Gummi, abgedeckt wird, welches sich dicht um die Warze herumlegt und verhindert, daß Milch verloren geht oder an die Kleider gelangt (270 404). Aus gleichen Erwägungen ist eine Rasiermaske, bestehend aus einem mit Seife getränkten Stofflappen, als patentfähig anzusehen (190 491).

In dem Begriff der gewerblichen Verwertbarkeit liegt, daß lediglich technische Mittel, welche technisch wirken, patentiert werden können. Hiernach sind Neuerungen, die lediglich als Ausfluß eines ästhetischen Gefühls anzusehen sind, nicht patentfähig. Besondere Muster von Flaschen oder dergleichen, die lediglich eine Schönheitswirkung ausüben, ohne daß bei ihrer Schaffung ausschließlich eine technische Gestaltung vorliegt, ermangeln der Patentfähigkeit. Dementsprechend ist die Anbringung besonderer Färbungen, selbst wenn diese Färbungen für den besonderen Zweck noch nicht Anwendung gefunden haben, keine Erfindung. Anders ist die Sachlage nur, wenn durch die besondere Gestaltung eine technische Wirkung erreicht wird. Dies ist beispielsweise bei der Flasche des Odolzahnwassers der Fall, wo durch die Form der Flasche die technische Wirkung der Verhinderung des Wiederfüllens infolge der Anbringung des besonderen technischen Verschlusses ermöglicht wird. Ebenso ist die Benutzung einer bestimmten Färbung dann patentfähig, wenn hierdurch eine technische Wirkung erzielt wird. Daher ist patentfähig: mit Seife getränkter Rasierpinsel für nur einmaligen Gebrauch, dadurch gekennzeichnet, daß die Borsten des Pinsels außer mit Seife noch mit einer chemischen Lösung getränkt sind, die, sobald sie bei Benutzung des Pinsels zum Einseifen mit dem in den Borsten hochsteigenden Seifenwasser in Berührung kommen, dieses Seifenwasser zu dem Zwecke färbt (215 703). Das Eintreten der Färbung zeigt an, daß der Pinsel bereits benutzt worden ist und verhindert hierdurch, daß eine nochmalige unerwünschte Benutzung stattfindet.

2. Erfindungen gegen Gesetze oder gute Sitten.

Von der Patentierung sind Erfindungen ausgenommen, deren Verwertung den Gesetzen oder guten Sitten zuwiderlaufen würde. Der Grund dieser Bestimmung beruht in der Erkenntnis, daß für eine Handlung, die ausdrücklich verboten ist, oder dem sittlichen Empfinden widerspricht, kein Ausschlußrecht gewährt werden darf.

Das entgegenstehende Gesetz muß ein Reichsgesetz sein, während ein Landesgesetz die Patentierung nicht ausschließt. Dies ergibt sich daraus, daß, sobald ein Reichsgesetz fehlt, eine in einem einzelnen Staate verbotene Handlung in einem anderen Staate erlaubt sein würde. Eine landespolizeiliche Verordnung würde die Patentierung nicht ausschließen. Ebenso wenig wird die Patentierung nicht dann verhindert, wenn das Gesetz die fragliche Handlung nicht schlechtweg verbietet, sondern nur bestimmte Bedingungen an die Ausübung stellt.

Gegen gute Sitten ist eine Handlung, welche das allgemeine sittliche Empfinden verletzt, wobei in allen derartigen Fällen nur die allgemeine Auffassung, nicht aber ein besonderes feinfühliges Urteil maßgebend ist. Es ist auch zu berücksichtigen, daß unter Umständen Erfindungen, deren Anwendung bisweilen die Sitten verletzen würde, doch angewendet werden müssen. Beispielsweise können medizinische Einrichtungen das Sittlichkeitsempfinden verletzen, während ihre Anwendung auf Grund ärztlicher Verordnung unbedingt notwendig ist. Die Bestimmung ist dahin auszulegen, daß als unsittlich solche Erfindungen anzusehen sind, die bei ihrer Verwertung bestimmungsgemäß oder doch vorwiegend unsittlichen Zwecken dienen. Es sind mehrfach Vorrichtungen für patentfähig erachtet worden, die die Empfängnis ermöglichen, verhüten oder die Schwangerschaft zu beseitigen bestimmt sind, weil derartige Vorrichtungen einwandfrei ärztlichen Zwecken dienen können und die bloße Möglichkeit eines Mißbrauchs nicht genügt, um sie vom Rechtsschutz auszuschließen. Diese frühere Auffassung ist aber verlassen worden, weil nicht alles, was im einzelnen Fall der Arzt für richtig und angemessen hält, den Freibrief für die Öffentlichkeit und den gewerblichen Verkehr erhält. Eine freie gewerbliche Verwertung der oben angeführten Gegenstände widerstrebt nach der Auffassung des Patentamtes dem sittlichen Empfinden weiter Volkskreise, sei es, daß dieses an sich im Laufe der Zeit in solchen Fragen empfindlicher geworden ist oder daß die immer unverhüllter und aufdringlicher hervortretende Anpreisung der Gegenstände in den gesund empfindenden Schichten des Volkes zu einer Verstärkung der Empfindung geführt hat, daß es sich hier nicht um die Pflege der Volksgesundheit oder höherer volkswirtschaftlicher Gesichtspunkte, sondern um die Ausnutzung der Flagge des gewerblichen Rechtsschutzes zu Zwecken des Eigennutzes handelt. Ob eine Erfindung vorliegt, deren gewerbliche Verwertung den guten Sitten zuwiderlaufen würde, kann nur von Fall zu Fall geprüft werden. Eine Vorrichtung zur künstlichen Erhaltung der Erektion des Penis ist nicht schutzfähig, obgleich dieselbe für die Verwendung in der Ehe bestimmt sein kann. Es kommt aber in Betracht, daß sie es ermöglichen soll, auch dann noch die Gelüste zu befriedigen, wenn die Natur die Fähigkeit zum normalen Verkehr versagt hat. Ein Unterschied zwischen ehelichem und außerehelichem Geschlechtsverkehr würde gekünstelt sein (Präsidialbescheid vom 17. Dezember 1915, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1915, Seite 248). Gegen die Auffassung und die Begründung des Patentamtes wären verschiedene Gesichtspunkte geltend zu machen. Zweifellos ist es zutreffend, daß die ganze Frage von Fall zu Fall geprüft werden muß. Die Möglichkeit, daß eine Erfindung auch zu unsittlichen Zwecken benutzt werden kann, würde nicht bedeuten, daß die Erfindung unbedingt den guten Sitten zuwiderlaufen würde. Die Ablehnung der Patentfähigkeit könnte aber nur dann stattfinden, wenn ein Verstoß gegen die guten Sitten unvermeidlich ist. Auch der etwaige Umstand, daß ein Angebot der Erfindung unter Umständen Ärgernis zu erregen vermöchte, würde nicht bedeuten, daß die Verwertung der Erfindung den guten Sitten zuwiderläuft, weil nur eine besondere Art des Angebots, die aber mit der Erfindung nichts zu tun haben würde, den Anstoß hervorruft. Bei einzelnen kosmetischen Einrichtungen,

z. B. Vorrichtungen zur Stärkung des Busens kann es zweifelhaft sein, ob die Verwertung Anstoß erregt, obgleich zweifellos manche Kreise überhaupt die Benutzung derartiger Maßnahmen als anstoßerregend ansehen. Man wird zu dem Schluß kommen, daß nur in denjenigen Fällen, wo an dem Eintreten des Ärgernisses nicht zu zweifeln ist, eine Versagung des Patentschutzes angebracht ist. Das Patentamt hat nicht den Beruf, als Polizeibehörde aufzutreten, vielmehr genügt es, wenn offenbare Verstöße von vornherein vorbeugend verhindert werden. Die Tatsache, daß in einem Falle Patentschutz gewährt ist, kann die Verfolgung wegen öffentlichen Ärgernisses nicht verhindern, weil es auch hier immer darauf ankommt, in welcher Weise die Verwertung der Erfindung stattfindet. Während die Erfindung durch ihre Schilderung gegenüber dem Patentamte vielleicht nicht als Verstoß gegen die guten Sitten erscheint, kann sich durch die tatsächliche Art der Verwertung das Bestehen eines Ärgernisses herausstellen.

3. Ausnahme der Nahrungs- und Genußmittel.

Von der Patentierung sind Nahrungs- und Genußmittel ausgeschlossen. Unter Nahrungsmitteln sind Gegenstände zu verstehen, welche der Mensch zum Zwecke seiner Ernährung genießen kann. Es handelt sich nicht darum, ob die betreffenden Gegenstände bereits als Nahrungsmittel bekannt sind, vielmehr kommt für die Frage der Patentfähigkeit allein in Betracht, ob die Stoffe nach ihrer Zusammensetzung als Nahrungsmittel dienen können, d. h. vom Körper zwecks Erhaltung des Lebens assimiliert zu werden vermögen. Die Beschaffenheit, unabhängig von der Bestimmung, welche vielleicht der Erfinder den Stoffen gibt, ist deshalb maßgebend, weil bei der Frage der Patentfähigkeit nicht die spätere etwa mögliche Art der Verwendung in Betracht kommt, sondern ausschließlich die innere, dem Stoffe einmal innewohnende Beschaffenheit maßgebend sein muß.

Genußmittel sind Dinge, welche vom Körper aufgenommen und verbraucht werden, um einen Reiz der Nerven auszuführen, ohne daß die Stoffe der Ernährung, d. h. dem Stoffwechsel zwecks Erhaltung des Körpergewichts, dienen. Maßgebend dafür, ob ein Stoff, der nicht Nahrungsmittel ist, als Genußmittel angesehen werden kann, ist nicht allein die Möglichkeit, eine angenehme Körperempfindung hervorzurufen, vielmehr muß die angenehme Körperempfindung durch einen Verbrauch herbeigeführt werden. Dementsprechend sind Blumen und Brennmaterial nicht als Genußmittel anzusehen.

Für die Auffassung als Nahrungs- und Genußmittel ist es gleichgültig, ob der betreffende Stoff unmittelbar vom Menschen aufgenommen werden kann oder ob irgendeine Zubereitung notwendig ist. Stoffe, welche aber nicht in den Körper aufgenommen werden, sondern vorher umgebildet sind, und die dementsprechend wohl zu der Bereitung von Nahrungs- und Genußmitteln dienen, aber nicht selbst diese Funktion ausüben, können patentiert werden. Dementsprechend sind Patente auf Backpulver erteilt worden, weil dieselben nicht in den Körper gelangen, sondern vorher umgesetzt werden, z. B. 254 382. Ebenso ist Streumehl zum Backen, welches zum Bestreuen der Teigmasse zwecks Verhinderung des Anhaftens an die Unterlage dient, patentiert worden, z. B. 187 365, 198 286.

Zu den Genußmitteln wird von der strafrechtlichen Praxis der Tabak gerechnet, dagegen sind verschiedene Patente auf Zigarren und Zigaretten erteilt: Tabak aus zerfaserten Tabakstengeln und Tabakblatteilchen, die mit Klebemitteln vereinigt sind (186 719), hygienische Zigaretten aus Kaffeebaumbllättern (126 411). Diese Patenterteilungen, die der strafrechtlichen Beurteilung z. B. nach dem Gesetze betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln usw. vom 14. Mai 1879

widersprechen, sind dadurch zu rechtfertigen, daß eine Umwandlung beim Gebrauche stattfindet, weshalb nicht der patentierte Gegenstand unmittelbar den Reiz des Genusses ausübt. Es liegt hier eine im Patentgesetze begründete Abweichung von der strafrechtlichen Praxis vor, weil das Patentgesetz andere Aufgaben als die strafrechtliche Beurteilung zu erfüllen hat. Andere Patenterteilungen, wie z. B. Zigaretten mit Zündmasse, die beim Herausziehen aus der Verpackung zur Entzündung gebracht wird (178 748), können dadurch gerechtfertigt werden, daß hier nicht das Genußmittel als solches geschützt wäre, sondern nur eine bestimmte Ausgestaltung desselben, die mit der Hervorrufung des Reizes überhaupt nichts zu tun hat.

Parfümerien und Riechstoffe sind nach der Rechtsprechung des Patentamtes keine Genußmittel, während dies nach der Rechtsprechung betreffend Reichsgesetz vom 14. Mai 1879 betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln usw. der Fall ist.

4. Ausnahme der Arzneimittel.

Die Arzneimittel als Stoffe sind aus Gründen der allgemeinen Wohlfahrt vom Patentschutze ausgeschlossen. Ein Stoff oder eine Mischung von Stoffen kann für sich, unabhängig von dem Herstellungsverfahren, nicht als Heilmittel patentiert werden. Dementsprechend ist die Verwendung eines bekannten Stoffes als Arzneimittel nicht patentfähig.

Ein Stoff ist als Arzneimittel anzusehen, wenn er auf den Körper eine heilende Wirkung ausüben soll, d. h. wenn er Abweichungen vom normalen Zustande aufzuheben bestimmt ist. Gleichgültig ist, ob diese Wirkung tatsächlich erreicht wird, vielmehr genügt es, daß eine Absicht besteht. Bedingung für die Ausnahme eines Arzneimittels ist, daß der Stoff verbraucht wird, indem er in irgendeiner Weise in den Organismus eintritt.

Binden, Verbandmittel, Bandagen sind nicht als Arzneimittel anzusehen, weil sie nicht in die Blutbahn eintreten. Dies gilt nicht nur in denjenigen Fällen, wo der Verbandstoff durch eine mechanische Anordnung der bekannten Materialien gekennzeichnet ist, sondern auch in denjenigen Fällen, in denen das Stoffliche, also die Verwendung eines bestimmten Materials, die Erfindung ausmacht.

Patentiert: Verbandstoffe, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Saponin, 269 854, Verwendung von aus Conophallusarten hergestellten Häuten für hygienische und medizinische Zwecke, insbesondere als Verbandstoffe, 251 248 (in diesem Patente ist besonders die allgemein gekennzeichnete und geschützte Verwendungsart für hygienische und medizinische Zwecke bemerkenswert).

Aus gleichem Grunde wie die Verbandstoffe sind auch Mittel, welche auf die Haut aufgebracht werden sollen, um dort rein mechanisch, ohne in die Blutbahn und den Körper einzutreten, zu wirken, patentfähig. Mittel zur Erzeugung steriler Decküberzüge der Haut bestehend aus einem Gemisch von defibriertem Blut mit 0,1%—5% Formalin, 250 095. Ebenso ist patentfähig: Die Abänderung des durch Patent 250 095 geschützten Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle des dort verwendeten Gemisches eine Mischung von Blutserum und Formalin benutzt, 251 126.

Zahnplomben sind gleichfalls patentfähig, weil sie nur die Kavität mechanisch ausfüllen, nach Art einer plastischen Masse, ohne eine Wirkung auf die Blutbahn auszuüben. Patentfähig: Zementartige Massen, die insbesondere zum Füllen von Zähnen geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den üblichen Doppelsilikaten Molybdänsäure, Wolframsäure oder deren Salze enthalten, 264 299.

Desinfektionsmittel sind insoweit patentfähig, als sie geeignet sind, außerhalb des Körpers auf die Bakterien einzuwirken. Dagegen sind Desinfektionsmittel, die gleichzeitig die krankhaften, bereits eingetretenen Änderungen des Körpers aufheben sollen und außerdem eine Abtötung der Keime herbeiführen, nicht patentfähig. Patentfähig: Desinfektionsmittel, bestehend in Mischungen von Halogenäthylen mit Seifen, 271732. Desinfektionsmittel, gekennzeichnet durch eine Mischung von hygroskopischen Salzen mit Kaliumpermanganat und Natriummanganat, 311122. Desinfizierende Seife, gekennzeichnet durch einen über 10 % betragenden Gehalt an Fenchol, 246123.

Kosmetische Mittel, die lediglich mechanisch wirken, ohne durch Eintritt in die Blutbahn eine krankhafte Veränderung aufzuheben, sind patentfähig. Patentfähig: Verwendung der alkoholischen Lösung von Estern, die aus Ölsäuren oder deren Derivaten mit einwertigen aliphatischen Alkoholen erhalten werden, als Grundlage zur Herstellung kosmetischer Haarpflegemittel, 283859. Waschmittel, bestehend in zerkleinerten Weizenkeimen, 271089. Rasiergallerte, dadurch gekennzeichnet, daß eine Glyzerinlösung unter Zufügung von Tragant oder ähnlichen Stoffen, die mit Wasser oder Glyzerinlösungen gallertartige Mischungen geben, zu einer steifen breiförmigen Masse verarbeitet wird, 249251. Puder, bestehend aus Zirkonverbindungen für sich oder in Mischung mit anderen zu Puderzwecken gebräuchlichen Stoffen, 237624.

Abschminkmittel (299997) sind patentfähig, weil sie nicht in den Organismus eintreten, sondern nur als Lösungs- oder Erweichungsmittel für die auf der Haut oberflächlich verteilte Schminke dienen. Die Wirkung der Abschminkmittel ist also lediglich die eines Lösungs- oder Erweichungsmittels für eine Farbe oder einen Anstrich, wobei es keine Bedeutung hat, daß die Masse sich auf der Haut oder, allgemeiner ausgedrückt, auf dem lebenden Körper befindet.

Badewässer (297268) sind patentfähig, weil sie nur äußerlich auf die Haut wirken. Falls eine innere, noch nicht immer festgestellte Wirkung stattfinden sollte, würde sie nicht unmittelbar die Folge der Anwendung des Badewassers sein, sondern nur sekundär auftreten. Aus diesem Grunde kann man Badewässer nicht als Heilmittel betrachten.

Mittel, welche zur Umhüllung von Arzneimitteln dienen, Verpackungen und dergleichen, die keine physiologische Wirkung ausüben sollen, sind patentfähig. Arzneikapseln, 236447.

4. Chemische Stoffe. Eine weitere Ausnahme von der Patentfähigkeit bilden die auf chemischem Wege hergestellten Stoffe. Diese Ausnahme bezieht sich nur auf den Stoff als solchen, unabhängig von einer bestimmten Verwendung. Dagegen ist eine bestimmte Anwendungsart auch eines einzelnen Stoffes, der auf chemischem Wege hergestellt ist, patentfähig.

Man kann nicht Amide der Oxybenzoesäuren schützen, aber photographische Entwicklerlösung gekennzeichnet durch einen Gehalt an Amiden der Mono-, Di- oder Trioxybenzoesäuren (192741). Zirkonoxyd wäre, selbst unter der Voraussetzung der Neuheit, nicht patentfähig, dagegen: Poliermittel, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Zirkonoxyd besteht (230757). Der Unterschied zwischen dem verbotenen Schutze des Stoffes und der als zulässig angesehenen Patentierung eines Mittels aus diesem Stoffe besteht im folgenden: Der Schutz auf den Stoff würde alle Eigenschaften des Stoffes und alle Verwendungszwecke umfassen, das Kennzeichen der Erfindung würde in den Eigenschaften des Stoffes bestehen. Dagegen ist ein bestimmtes technisches Mittel, welches durch den Stoff gekennzeichnet ist, eigentlich ein Verfahren. Es besteht darin, daß man irgendeine technische Wirkung durch die Anwendung des Stoffes hervorruft. Der Ausdruck

„Mittel“ u. dgl. ist also im Grunde genommen eine andere Bezeichnung für ein Verfahren.

Das Gesetz verbietet den Schutz des auf chemischem Wege hergestellten Stoffes. Dies Verbot wird auch öfters dadurch ausgedrückt, daß chemische Stoffe oder chemische Verbindungen vom Patentschutze ausgeschlossen seien. Dies ist aber nicht ganz zutreffend, denn der Wortlaut des Gesetzes bezieht sich nur auf die Herstellungsart des Stoffes. Da Mischungen u. dgl. als solche nicht auf chemischem Wege hergestellt werden, können diese patentiert werden. Dies ist auch anerkannt: z. B. Bleichstärke bestehend aus einem Gemenge von Stärke und Natriumperborat oder Natriumpersulfat, 231960; Kitt zur Verbindung von Steinen aus einem pulverförmigen Gemisch von Alaun, Schwefel und Borax, 221434.

Es können auch Stoffe geschützt werden, bei denen es zweifelhaft ist, ob das Herstellungsverfahren als chemisches anzusehen ist oder nicht. Dies gilt für Legierungen.

Eine Definition des chemischen Herstellungsverfahrens ist schwer zu geben. Maßgebend ist die allgemeine technische Auffassung, wie alle Ausdrücke im Patentwesen entsprechend dem gewerblichen Zwecke des Gesetzes nach dem technischen Standpunkte ausgelegt werden.

5. Bestimmtes Verfahren. Während Arzneimittel, Nahrungs- und Genußmittel, sowie auf chemischem Wege hergestellte Stoffe vom Patentschutze ausgeschlossen sind, ist das bestimmte Verfahren zur Herstellung dieser Gegenstände ausdrücklich vom Gesetze als patentfähig bezeichnet. Unter „bestimmtem Verfahren“ ist die Vorschrift zur Herstellung zu verstehen. Es ist nicht irgendein Verfahren zur Herstellung schutzfähig, ohne daß dieses Verfahren gekennzeichnet ist, vielmehr muß das Verfahren so charakterisiert sein, daß hiernach das Ergebnis erzielt werden kann und nach den Merkmalen das Verfahren zu erkennen ist. Dabei kann die Kennzeichnung allgemein gehalten sein, sobald aus ihr zu entnehmen ist, welche Maßnahmen zu treffen sind.

Der Begriff des bestimmten chemischen Verfahrens dürfte ohne weiteres klar sein. Dagegen ist streitig, was als bestimmtes Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln, Nahrungs- und Genußmitteln anzusehen ist. Die Praxis des Patentamtes erkennt in der Maßnahme des einfachen Mischens kein bestimmtes Verfahren. Ob diese Auffassung auch auf anderen Gebieten zutreffen müßte, hat keine Bedeutung, denn bei anderen technischen Gebieten ist das Erzeugnis für sich schutzfähig. Aus diesem Grunde wäre es gleichgültig, ob ein Verfahren oder ein Erzeugnis anzunehmen ist. Bei Arzneimitteln u. dgl. ist aber die Sachlage anders, weil das Erzeugnis nach der Bestimmung des Gesetzes vom Schutze ausgeschlossen sein soll. In diesen Fällen versteht das Patentamt nur ein „individuelles“ oder eigenartiges Verfahren unter dem bestimmten. Diese Auffassung ist bestritten.

II. Belgien (Gesetz vom 24. Mai 1854). 1. Erfindung. Patente werden für jede neue Entdeckung oder Vervollkommnung erteilt, die als Gegenstand der Industrie oder des Handels ausgenutzt werden kann (Artikel 1). Die Ausdrücke „Entdeckung“ oder „Vervollkommnung“ sind gleichbedeutend und bezeichnen „Erfindung“. Eine bloße Entdeckung, ohne schöpferische Tätigkeit des Menschen ist nicht patentfähig, z. B. nicht die Entdeckung neuer Lager eines bekannten Naturproduktes. Der industrielle Charakter der Erfindung ist derartig wichtig, daß im Patentgesuche für ein Mittel die industriellen Verwendungen angegeben werden müssen und der Schutz auf die angegebenen Anwendungen beschränkt ist (André, *Traité des brevets d'invention*, Brüssel 1899, Bd. 1 S. 90). Es ist nicht notwendig, daß der Gegenstand durch die Arbeit des Menschen fabriziert oder hergestellt wird, vielmehr genügt, daß der Gegenstand gekauft oder verkauft

werden kann, wie der Hinweis auf den Handel im Gesetze zeigt (André, S. 93). Theorien und wissenschaftliche Theorien sind nicht patentfähig, aber ihre Anwendung zu praktischen Zwecken: Der Einschluß von Chloräthyl in ein Glasrohr mit ausgezogener Spitze, so daß die zur Operation notwendige Menge durch die natürlich eintretende Zerstäubung eintreten kann, ist patentfähig (Brüssel 24. 11. 1897, André, S. 108). Streitig ist, ob landwirtschaftliche Verfahren patentfähig sind (bejahend André, S. 111). Obgleich im Gesetze nicht ausdrücklich angegeben, sind Erfindungen gegen die Gesetze, guten Sitten oder die öffentliche Ordnung nicht patentfähig (André, S. 115). Heilmittel sind nicht ausdrücklich vom Patentschutze ausgeschlossen, doch folgt der Ausschluß aus den Vorarbeiten zum Gesetze. Nach dem Kommissionsberichte fallen Erfindungen, welche die öffentliche Gesundheitspflege berühren, wie Heilmittel, arzneiliche Zubereitungen und allgemein alle Vorbeugungsmittel oder Heilmittel, welche die Gesundheit oder das Leben berühren, nicht unter die Bestimmungen des Artikels 1 (André, S. 116; Belgisches Kassationsgericht 22. 2. 1894). Das gleiche gilt für Tierheilmittel. Kosmetische Produkte, Zahnwässer, Elixiere können als Heilmittel angesehen werden, doch ist dies Tatfrage (André, S. 117). Kann ein Produkt gleichzeitig für gewerbliche Zwecke und für Heilzwecke benutzt werden, so ist es patentfähig, aber nur in seiner gewerblichen Anwendung (Brüssel 28. 7. 1892, André, S. 123). Vom Patentschutze sind jedoch nur Stoffe ausgeschlossen, welche unmittelbar auf den Schutz gegen Krankheiten Bezug haben, nicht Mittel, welche nur eine entfernte Beziehung zur Therapie besitzen und lediglich hygienische Eigenschaften haben. Ein Antiseptikum, Kaliummetasulfit ist patentfähig (Belgisches Kassationsgericht 22. 2. 1894, André, S. 122). Ob Balsamierungsverfahren technischen Charakter besitzen und deshalb patentfähig sind, ist Streitig, dürfte aber zu bejahen sein (André, S. 119). Die Verfahren zur Herstellung von Heilmitteln sind patentfähig (André, S. 119). Die Patentfähigkeit von Instrumenten für Heilzwecke wird bestritten (André, S. 121), weil nach den Vorarbeiten zum Gesetze alles, was die Gesundheitspflege betrifft, vom Patentschutze ausgeschlossen sein soll. Dagegen sind Hilfsapparate, die nicht selbst die Kennzeichen von Heilmitteln enthalten, Injektionsspritzen u. dgl. patentfähig (André, S. 122).

Chemische Stoffe, Nahrungsmittel sind nicht vom Patentschutze ausgeschlossen und können patentiert werden, wenn nicht die oben erwähnten anderen Ausschlußgründe vorliegen.

III. Kanada (Gesetz 1906). Patentfähig ist jede neue und nützliche Kunst, Maschine, Fabrikation oder Stoffzusammensetzung oder Verbesserung an denselben (Artikel 7). Der im Gesetze gebrauchte Ausdruck „Fabrikation“ („manufacture“) stimmt zwar mit der englischen Fassung überein, dürfte aber einen anderen Inhalt haben, weil in England dem Könige durch die Bestimmung gewisse Rechte für die Patenterteilung vorbehalten sind, während ein derartiger Vorbehalt in Kanada nicht in Frage kam (Electric Fireproofing Co. of Canada v. Electric Fireproofing Co. (1909), Fisher u. Smart, Canadian Patent Law and Practice, Toronto 1914, S. 20). Die Auslegung der Bestimmung stimmt mit derjenigen der Vereinigten Staaten überein. Dementsprechend sind patentfähig: Chemische Stoffe, pharmazeutische Produkte, Heilmittel, Nahrungsmittel. Die Erlangung eines Patentes auf eine Medizin oder ein ärztliches Rezept dürfte schwierig sein, weil das Patentamt annimmt, daß, wenn die Bestandteile in der Pharmakopoe angegeben sind, zur Zusammenstellung keine erfinderische Tätigkeit gehört (Fisher-Smart, S. 25). Patente auf Erfindungen mit einem unerlaubten („illicit“) Zweck werden nicht erteilt. „Unerlaubt“ geht weiter als „unmoralisch“. Eine Anmeldung auf Oleo-

margarine-Verbindungen wurde versagt, weil das Strafgesetz die Herstellung oder den Verkauf von Oleomargarinemassen verbietet (Fisher-Smart, S. 53).

IV. Dänemark (Gesetz vom 13. April 1894). 1. Patentfähige Erfindung. Patente werden erteilt für Erfindungen, die gewerblich verwertet werden können oder deren Ausführung zum Gegenstande industriellen Erwerbes gemacht werden kann (§ 1 Abs. 1). Nach der Bestimmung ist die Frage der gewerblichen Verwertbarkeit nicht nur in dem Sinne des deutschen Gesetzes auszulegen. Allerdings sind auch die nach deutschem Gesetze wegen mangelnder gewerblicher Verwertbarkeit nicht patentfähigen Erfindungen von der Patentierung ausgeschlossen. Darüber hinaus sind aber auch diejenigen Erfindungen nicht patentfähig, deren Ausführung nicht im Gewerbebetriebe erfolgen kann. Ein Düngemittel, welches aus einem bekannten chemischen Körper besteht, ist nicht patentfähig, denn die Landwirtschaft gilt nicht als industrieller Erwerb.

2. Ausgeschlossene Erfindungen. a) Ohne jegliche wesentliche Bedeutung (§ 1 Abs. 2 Nr. 1). Hierunter sind nicht Erfindungen zu verstehen, welche geringe praktische Bedeutung haben, weil ihr Anwendungskreis notwendigerweise gering ist oder weil es gleichgültig ist, ob das durch die Erfindung zu lösende Bedürfnis unerfüllt bleibt. Es sollen vielmehr Erfindungen ausgeschlossen werden, die von dem Bekannten sich so wenig unterscheiden, daß die Abweichung keinen technischen Einfluß hat.

b) Erfindungen, deren Verwertung den Gesetzen, den guten Sitten oder der öffentlichen Ordnung zuwiderlaufen würde (§ 1 Nr. 2).

c) Erfindungen von Arznei-, Nahrungs- oder Genußmitteln und von Verfahren zur Herstellung von Nahrungsmitteln.

Stoffe, die auf chemischem Wege hergestellt werden, sind nicht vom Patentschutze ausgeschlossen, sondern können patentiert werden. Das Herstellungsverfahren ist aber zu beschreiben.

Patente auf Arzneimittel werden nicht erteilt, wohl aber die Verfahren zur Herstellung derselben. Verfahren, welche im mechanischen Mischen einzelner Stoffe bestehen, sind im allgemeinen nicht patentfähig, weil hier der Ausschlußgrund a Platz greifen würde. Man würde ähnlich wie nach deutscher Auffassung das Fehlen einer technischen Wirkung annehmen, weil die Vornahme der Mischung keine technische Bedeutung hätte.

Zwischen Nahrungs- und Genußmitteln wird nach dänischem Gesetze grundsätzlich unterschieden. Die Stoffe als solche sind zwar in gleicher Weise vom Patentschutze ausgeschlossen, so daß es, falls ein Stoff oder eine Stoffmischung, Zubereitung u. dgl. für sich beansprucht wird, gleichgültig ist, ob derselbe ein Nahrungsmittel ist oder nur ein Genußmittel darstellt. Dagegen besteht eine grundsätzliche Unterscheidung, wenn es sich um die Verfahren zur Herstellung handelt.

Unter Nahrungsmitteln versteht man Massen, welche dem Organismus die Stoffe zuführen, die wesentlich zur Deckung seines Energieverbrauchs beitragen, während Genußmittel Gegenstände sind, welche nach der Art ihrer Aufnahme und den Mengen ihres Gebrauchs nur stimulierend wirken (Oberpatentkommission 29. 5. 1895, Kjöbenhavens Patent-Bureau, Entscheidungen der dänischen Oberpatentkommission, S. 5), Verfahren zur Herstellung von Nahrungsmitteln sind alle Maßnahmen, welche eine Behandlung des Rohstoffes betreffen, bevor derselbe in den zum Verbräuche bestimmten Zustand gelangt, wobei die Größe der stattfindenden Veränderung gleichgültig ist (Oberpatentkommission 29. 5. 1895, S. 7). Dementsprechend sind auch Verfahren, die nur bei der Herstellung Anwendung oder bevor der gebrauchsfertige Zustand vorliegt (Oberpatentkommission 15. 11. 1895,

S. 8) finden, vom Patentschutze ausgeschlossen (ebenda). Nichtpatentfähig: Verfahren zum Reinigen und Entfärben von Zuckersaft, zum Raffinieren von Zucker (Oberpatentkommission 15. 11. 1895, S. 8), Verfahren zum Löslichmachen von Kakao (Oberpatentkommission 11. 7. 1896, S. 10), Verfahren zur Herstellung von Butteraroma, da das Produkt ein Hilfsmittel für die Zubereitung eines Nahrungsmittels ist (Patentkommission 4. 10. 1900, S. 15, wohl anfechtbare Entscheidung, S. 16).

Patentfähig: Verfahren zur Herstellung von Gerstenkaffee, weil die Nährstoffe zu gering sind (Oberpatentkommission 29. 5. 1895, S. 7, besonders interessant, wenn man die Entscheidung mit der Ablehnung des Röstens von Kakao vergleicht), Verfahren zur Herstellung von Malz, Verfahren zur Herstellung eines Fleischextrakt vollständig gleichen Extrakts aus Hefe (Oberpatentkommission 7. 7. 1902, S. 12); da der in Rede stehende Stoff nicht in nennenswertem Grade als zur Deckung des Energieverbrauchs des Organismus geeignet anzusehen ist.

Patentfähig sind Verfahren zur Herstellung von Emulsionen, auch wenn diese Emulsionen zur Herstellung von Nahrungsmitteln wie Margarine benutzt werden. Ebenso sind Behandlungen von bereits zum Verbräuche fertigen Nahrungsmitteln patentfähig, z. B. Konservierungs-, Sterilisierungs-, Pasteurisierungsverfahren (Kjøbenhavn, S. 9).

Für die Frage des Ausschlusses ist es gleichgültig, ob die Behandlung des Rohstoffes chemisch oder mechanisch ist. Ein rein mechanisches Mahl- und Siebverfahren für Getreide ist daher nichtpatentfähig.

V. Finnland (Gesetz vom 21. Januar 1898, Ausführungsordnung vom 21. Januar 1898). Die Erfindung muß gewerblich verwertbar sein (Gesetz Artikel 1). Ausgeschlossen sind Erfindungen gegen die Gesetze oder die guten Sitten. Erfindungen auf Nahrungs- oder Arzneimittel oder auf chemischem Wege hergestellte Stoffe sind nicht patentfähig, aber die Herstellungsverfahren.

VI. Frankreich (Gesetz vom 5. Juli 1844). 1. Patentfähige Erfindung: Als patentfähige Erfindungen oder Entdeckungen (siehe Belgien) werden angesehen: Die Erfindung neuer industrieller Produkte; die Erfindung neuer Mittel oder die neue Anwendung bekannter Mittel zur Erlangung eines industriellen Ergebnisses oder Produktes (Art. 2). Die Bestimmung entspricht der Forderung der gewerblichen Verwertbarkeit des deutschen Gesetzes.

Die patentfähige Erfindung kann sich auf alle Gewerbszweige beziehen. Die Entscheidung, daß ein Einbalsamieverfahren nichtpatentfähig ist, weil es den menschlichen Körper betrifft und dieser kein Gegenstand des Handels ist (Tribunal correctionnel Seine 14. 3. 1844) wird von verschiedenen Autoren (Pouillet, *Traité théorique et pratique des Brevets d'invention*, 5. éd. Paris 1909, S. 14) für unrichtig angesehen.

Die Patentfähigkeit eines landwirtschaftlichen Kulturverfahrens, welches in der Aufbringung eines Leimes auf die Rinde der Korkeiche besteht, wird allgemein als patentfähig angesehen (Pouillet, S. 20).

Chemische Stoffe sind patentfähig (siehe Arzneimittel). Fuchsin (Paris 1. 2. 1861, 31. 3. 1863, Lyon 13. 12. 1861, 13. 8. 1862, Renard et Franc c. Beauvisage et autres, *Annales de Pateille* 1863, S. 290), neuer Flechtenfarbstoff, „*pourpre française*“ (Lyon 29. 1. 1863, 18. 1. 1864, Guinon, Marnas et Bonnet c. Messonnier, *Annales* 1864, S. 343), Waschmittel aus Natronsalzen, Harz, einem mit Olein versetzten schleimigen Stoff (Paris 8. 7. 1885, Société la Lessive-Phénix c. Lemaitre et Guillemain, *Annales* 1888, S. 56), ein Glasrohr, enthaltend Chloräthyl mit ausgezogener Spitze (Lyon 23. 7. 1895, Gilliard, Monnet et Cartier c. Bengué et autres, *Annales* 1897, S. 244), reines lösliches Antimonoxyd, Riom 5. 4. 1900, Chatillon

c. Giraud, Annales 1901, S. 105), künstlicher Moschus (Paris 30. 1. 1901, de Laire c. Dinesineau et Chevalier, Caspers et Merten, Annales 1902, S. 91), Calciumkarbid Paris 6. 2. 1903, Société des carbures métalliques c. Société métallurgique de Froges, Annales 1903, S. 159).

Nahrungsmittel sind patentfähig: Getränk aus Zucker, Hopfen, gelbe Genthiana wurde nur wegen Nichtneuheit vernichtet (Rouen 27. 6. 1856, Le-comte c. Quesnel et Fribourg, Annales 1856, S. 345).

2. Ausnahmen vom Patentschutze. a) Nichtpatentfähig sind die pharmazeutischen Zusammensetzungen oder Heilmittel aller Art. Dieselben bleiben den Sondergesetzen und Regelungen über den Gegenstand und namentlich dem Erlasse vom 18. August 1810 über die geheimen Arzneimittel unterworfen (Art. 3 Nr. 1). Der Grund für diese grundlegende von zahlreichen später erlassenen Gesetzen übernommene Regelung bestand darin, daß man das Charlatanwesen von Patentinhabern wertloser oder schädlicher Heilmittel nicht begünstigen wollte, während das Volk sofort ohne Einschränkung die Vorteile der Entdeckungen neuer tatsächlich nützlicher neuer Heilmittel genießen sollte.

Eine Anmeldung auf eine pharmazeutische Zusammensetzung wird von dem Handelsminister zurückgewiesen, sobald sich aus dem Titel der Zweck ergibt. Im anderen Falle wird das Patent erteilt und den Gerichten steht die Nichtigkeitserklärung zu. Erfolgt eine Verweigerung der Patenterteilung durch den Minister, so hat der Anmelder das Recht, sich an den Staatsrat zu wenden, der den Erlaß des Ministers bestätigen oder widerrufen kann. Bei Verweigerung des Patentes wegen des Vorliegens der gesetzlichen Ausschlußgründe wird die gesamte erste Taxe zurückgezahlt (Art. 13).

Als pharmazeutische Zusammensetzungen oder Heilmittel sind alle Stoffe zu verstehen, die nach der Bestimmung des Erfinders oder nach ihrer Beschaffenheit zu Heilzwecken benutzt werden können, sowohl innerlich wie äußerlich, therapeutisch wie prophylaktisch (Felix Guy, Nouvelle jurisprudence des spécialités pharmaceutiques, Saumur 1906, S. 24). Ein eisenhaltiges Brot (Mischung von Eisensalzen mit Brot) ist ein pharmazeutisches Produkt und daher nichtpatentfähig (Tribunal civil, Seine 5. 3. 1847), ebenso wurde das Patent auf das Verfahren, das Öl aus Senfmehl zu entfernen und das Mehl auf Leinwand oder Papier aufzubringen, für nichtig erklärt (Lyon, 28. 6. 1870, Rigollot c. Lemay, Annales 1870/71, S. 321), Stoffmischung aus organischen Persulfaten (Staatsrat 5. 7. 1901, Annales 1904, S. 63), wurde versagt, auch Kleberschokolade mit hohem Gehalte an Alkalikarbonat, das Heilmittel ist.

Der Ausschluß bezieht sich sowohl auf Heilmittel für Menschen wie für Tiere, wie aus der allgemeinen, uneingeschränkten Fassung und aus den parlamentarischen Erörterungen vor Erlaß des Gesetzes folgt (Guy, S. 25). Eine Flüssigkeit gegen die Trommelsucht von Schafen und Rindern wurde für nichtpatentfähig erklärt (Poitiers 28. 12. 1882, Ménard c. Arthus, Annales 1883, S. 166, Guy, S. 25).

Unter pharmazeutischen Zusammensetzungen und Heilmitteln sind nicht nur die Produkte selbst zu verstehen, sondern auch die Verfahren zur Herstellung derselben. Die von Guy gegen diese Auffassung gegebene Begründung, daß die Bestimmung dem älteren Erlasse von 1810 entspricht und dieser die Verfahren zur Herstellung unerwähnt läßt, ist bedeutungslos. Die als patentfähig von Guy erklärte Fabrikation von Alkaloiden kann auch für technische Zwecke dienen. Die als patentfähig erklärte Herstellung von Pillen ist ein technisches Verfahren. Die hier vertretene Auffassung entspricht der neueren Praxis. Patentfähig: Anwendung von Gelatine kapseln als Umhüllung für Arzneimittel (Kassationshof 12. 11. 1835).

Sind die Stoffe nicht nur für Heilzwecke, sondern auch für technische Verwendungen benutzbar, was aber im Zweifelfalle ausdrücklich in der Patentanmeldung angegeben werden muß, so ist das Patent zu erteilen (Staatsrat 5. 7. 1901, Annales 1904, S. 63). Patentfähig: Salizylsäure, die außer als Heilmittel, als Antiseptikum und in der Technik angewendet wird; Bleiazetat, das auch in der Färberei benutzt wird; Tannin, das in der Medizin als Adstringens und in der Gerberei Anwendung findet (Guy, S. 25). Das Patent schützt aber nur die technische Anwendung, nicht die pharmazeutische (dagegen Guy, S. 26).

Mittel zur Verhütung der Verbreitung ansteckender Krankheiten sind nicht als Heilmittel oder pharmazeutische Zusammensetzungen anzusehen (Staatsrat 7. 2. 1913, Bihari, Weismann et Marx *ès-qualités* c. M. P., Annales 1913, S. 321). Desinfektionsmittel sind daher patentfähig.

Patentfähig sind Apparate und Einrichtungen zur Ausführung chirurgischer oder therapeutischer Handlungen (Paris 23. 8. 1866, Annales 1867, S. 337, Lyon 23. 7. 1895, Annales 1897, S. 244), z. B. metallisches Gewebe zur bleibenden Erzeugung der Elektrizität auf kranken Körperteilen, wo ausdrücklich die Auffassung als Heilmittel abgelehnt wurde (Paris 23. 8. 1856, Courant c. Deshayes, Annales 1867, S. 337), zur Herstellung und Verarbeitung von Arzneimitteln, z. B. Instrument zum Einschließen von Arzneimitteln in Gelatine kapseln (Tribunal correctionel Seine, 15. 2. 1860, Clertan c. Machiewicz, Annales 1860, S. 116), Injektor, um breiige Arzneimittel abzugeben (Kassation 29. 6. 1875, Annales 1875, S. 413).

Patentfähig sind kosmetische Gegenstände, Zahnwässer (Paris 16. 1. 1867 und 22. 4. 1868, Lamoureux et Chouet c. Milcent, Annales 1868, S. 256), Toiletteapparate (Tribunal correctionel Seine 1. 7. 1857, Brun c. canoy et autres, Annales 1857, S. 192).

Mittel gegen Pflanzenkrankheiten gehören nicht zu Heilmitteln und sind deshalb patentfähig (Bordeaux 20. 6. 1867, Coulet et Chausse c. Dufour et Cie, Annales 1868, S. 348).

Massen für zahnärztliche Behandlungen, z. B. Zahnzemente sind patentfähig, wie Verwendung von Zinkoxychlorid statt verschiedener Metalle und Legierungen zum Zahnplombieren (Paris 6. 5. 1857, Sorel c. Billiard, Annales 1857, S. 268). Die Zahnkaries wird nicht geheilt, vielmehr der kranke Zahn verschlossen und feine verlorene Substanz ersetzt. Der zweifellos richtig erkannte Unterschied zwischen Heilung durch Einwirkung bestimmter Stoffe und Verhinderung der Krankheit durch mechanische Vorkehrung wird allein von Huard bestritten.

b) Kreditpläne oder Finanzkombinationen (Art. 3 Nr. 2). Die Patenterteilung kann ebenso wie bei Arzneimitteln versagt werden.

c) Erfindungen, deren Anwendung gegen die öffentliche Ordnung oder Sicherheit, die guten Sitten oder die Gesetze ist. Auf Grund von Patentanmeldungen muß aber das betreffende Patent erteilt werden, ein Recht auf Versagung wie bei Heilmitteln (siehe a) steht dem Handelsminister nicht zu, vielmehr ist nur die Einreichung der Nichtigkeitsklage gegeben (Art. 30 Nr. 4), die der Minister anstrengen kann. Ein Patent auf die Verwendung konservierender Salze bei der Herstellung von Trockenmilch mußte daher erteilt werden, selbst wenn die nur fakultativ erwähnte Verwendung konservierender Salze eine Nahrungsmittelfälschung im Sinne des Gesetzes vom 1. August 1905 bedeuten würde (Paris 29. 3. und 5. 6. 1912, Hatmaker c. Mignet et Plumey, Annales 1913, S. 122).

VII. Großbritannien (Patentgesetz 1907). Nach Artikel 93 ist patentfähig jede neuen Fabrikation im Sinne des Abschnittes 6 des Statute of Monopolies (Gesetz aus dem 25. Regierungsjahre König Jakobs I.). Es ist dort gesagt, daß Patente gegeben werden können für die alleinige Ausübung (working) oder Her-

stellung (making) jeder Art von neuer Fabrikation (manufacture). Die Begrenzung der patentfähigen Erfindungen entspricht dem deutschen Begriffe der gewerblichen Verwertbarkeit. Dementsprechend wurde Ausziehen von Metallen aus lebenden Körpern, vorzugsweise von Blei aus Personen, die an Bleivergiftung leiden, für nicht patentfähig erklärt (Entscheidung des Solicitor General vom 20. April 1914, siehe Heimann, Markenschutz und Wettbewerb, 14. Jahrgang, S. 211). Das Monopolstatut wollte Patente für irgendeine neue Art gewerblichen Tuns in Großbritannien erteilen lassen. Es kann sich nur um ein gewerbliches Tun handeln, das irgendwie mit Handel und Verkehr in Beziehung steht. Eine Art neuen gewerblichen Tuns mag ein neu hergestelltes Ding sein, aber ein Stoff, der, wenn er vorher bestand, hinsichtlich seiner Erzeugung vervollkommen ist. Ferner kann es sich um eine Maschine oder ein Verfahren handeln, die sich mit der Erzeugung eines Gegenstandes befassen, der von wirtschaftlichem Wert ist oder sein kann. Das Ausziehen von Blei aus menschlichen Körpern ist oder kein Verfahren, das in irgendeiner Form von Handel und Industrie benutzt wird, obgleich der menschliche Körper ein besser arbeitender Organismus sein mag, wenn das Blei herausgezogen ist. Anders mag, wie die Entscheidung hervorhebt, die Sachlage sein, wenn es sich um andere lebende Wesen als Menschen handelte, z. B. Schafe und Kühe. Die Entscheidung bezog sich nur darauf, daß ein Verfahren für die Entfernung von Blei oder anderen schädlichen Stoffen aus dem menschlichen Körper an sich nicht Gegenstand einer Erfindung im Sinne des Statuts ist. Heilverfahren sind nicht patentfähig.

Da für chemische Stoffe, Nahrungs- und Genußmittel, sowie Arzneimittel keine Ausnahmen im Gesetze gemacht werden, sind dieselben patentfähig.

Ungesetzliche Erfindungen sind vom Patentschutze ausgeschlossen.

VIII. Holland (Gesetz vom 7. November 1910). Als patentfähig werden neue Erzeugnisse, neue Verfahren oder Verbesserungen an beiden erklärt (Artikel 1). Es kann sich nur um technische Verfahren handeln, da ausdrücklich erklärt wird, daß eine Erfindung nur dann patentfähig ist, wenn sie zur Gewinnung von Erzeugnissen auf dem Gebiete der Industrie dient (Artikel 3), nach einer anderen Auslegung, wenn sie eine gewerbliche Verwendung bezwecken. Ausgeschlossen sind hiernach abstrakte Theorien, finanzielle Kombinationen, Anweisungen zur Ernährung, hygienische Lebensweisen, ärztliche Operationen, kosmetische Behandlungsweisen. Patentfähig sind dagegen Desinfektionsverfahren. Verfahren der Bodenkultur würden nach einer Auskunft der Regierung bei der Beratung des Gesetzes patentfähig sein, chemische Stoffe dagegen nicht, aber das Verfahren zur Herstellung derselben. Legierungen sind patentfähig. Erzeugnisse oder Verfahren, welche an sich oder durch ihre Zweckbestimmung in Widerspruch stehen mit den Gesetzen, der öffentlichen Ordnung oder den guten Sitten, sind nicht patentfähig.

IX. Italien (Gesetz vom 31. Januar 1864 bzw. 30. Oktober 1859). Es sollen industrielle Erfindungen patentiert werden. Eine Erfindung ist industriell, wenn sie zu ihrem unmittelbaren Gegenstand hat: 1. Ein gewerbliches Produkt oder ein gewerbliches Resultat, 2. Ein Instrument oder eine Maschine, ein Werkzeug, ein Gerät oder eine mechanische Einrichtung irgendwelcher Art. 3. Ein Verfahren oder eine Methode zur gewerblichen Produktion. 4. Eine Bewegungseinrichtung, oder die industrielle Anwendung einer bereits bekannten Kraft. 5. Die technische Anwendung eines wissenschaftlichen Prinzips, wenn sich hieraus unmittelbar industrielle Resultate ergeben. In diesem Falle ist das Patentrecht auf die vom Erfinder ausdrücklich angegebenen Resultate beschränkt (Art. 2).

Ausgeschlossen vom Patentschutze sind: 1. Erfindungen für Industrien, die den Gesetzen, der Moral und der öffentlichen Sicherheit zuwider sind (Art. 6). 2. Erfindungen, welche nicht die Herstellung körperlicher Gegenstände zum Ziele haben. 3. Rein theoretische Erfindungen. 4. Arzneimittel irgendwelcher Art (Art. 6).

Zu den gesetzwidrigen Erfindungen gehören nicht Erfindungen, welche sich auf Industrien beziehen, deren Ausübung dem Staate durch ein gesetzliches Monopol vorbehalten ist (Moise Amar, *Manuale della proprietà industriale*, Mailand, S. 20).

Heilverfahren und überhaupt Verfahren zur Behandlung des lebenden Körpers sind nicht patentfähig, da die Verfahren nicht die Herstellung körperlicher Gegenstände bezwecken. Es käme also der Ausschlußgrund Art. 6 Nr. 2 in Betracht.

Einrichtungen zur therapeutischen Behandlung, chirurgische Instrumente sind nach Art. 2 Nr. 2 patentfähig (Moise Amar, *Manuale della proprietà industriale*, Mailand, S. 18).

Bei dem Ausschlusse der Arzneimittel ist es zweifelhaft, ob sich derselbe auch auf tierärztliche bezieht. Streitig ist, ob ein Verfahren zur Herstellung eines Arzneimittels patentfähig ist. Nach ministerieller Entscheidung vom 28. Dezember 1884 kann ein Patent auf ein Verfahren zur Herstellung von Pepton nicht versagt werden. Amar (S. 19) bestreitet die Patentfähigkeit der Herstellungsverfahren von Arzneimitteln, weil hierdurch indirekt ein Schutz gegeben wäre, den das Gesetz auf direktem Wege versagen will. Kosmetische Mittel, Zahnwässer u. dgl., hygienische Mittel gehören nicht zu den Heilmitteln.

Nahrungs- oder Genußmittel sind an und für sich patentfähig, da sie nicht unter den vom Patentschutze ausgeschlossenen Erfindungen angeführt sind. Praktisch ist eine Patenterteilung auf diese Gegenstände allerdings ziemlich ausgeschlossen. Vor der Erteilung eines Patentes auf Getränke oder Lebensmittel irgendwelcher Art wird ein Gutachten des Gesundheitsamtes eingeholt (Art. 37). Erklärt dasselbe, daß die Erfindung oder Entdeckung der Gesundheit schädlich ist, oder daß wenigstens darüber ein Zweifel besteht, so wird das Patent versagt (Art. 38). Ein Zweifel über die Gesundheitsschädlichkeit muß immer bestehen, da kaum gesagt werden kann, daß ein Nahrungsmittel unbedingt unschädlich sein muß. Mit Rücksicht hierauf ist mit der Versagung der Patente auf Getränke oder Lebensmittel im allgemeinen zu rechnen. Lebensmittel umfassen auch Futtermittel für Tiere.

X. Luxemburg (Gesetz vom 30. Juni 1880). Patentfähig sind die gewerblich verwertbaren Erfindungen. Ausgenommen sind Erfindungen gegen die Gesetze und guten Sitten, ferner Nahrungsmittel, Genußmittel, pharmazeutische Produkte, auf chemischem Wege erhaltene Stoffe. Die bestimmten Verfahren zur Herstellung sind patentfähig.

XI. Norwegen (Gesetz vom 16. Juni 1885). Patentfähig sind Erfindungen, welche in der Industrie verwertet werden können. Die Gesetzesbestimmung ist wie die dänische auszulegen, mit der sie ja übereinstimmt.

Ausgeschlossen vom Patentschutze sind Erfindungen, deren Anwendung gegen das Gesetz, die Sittlichkeit oder die öffentliche Ordnung verstoßen würde. Erfindungen von Nahrungs-, Genuß- oder Heilmitteln sind nicht patentfähig, doch sind Verfahren oder Einrichtungen zur Herstellung derselben schutzfähig.

XII. Österreich (Gesetz vom 11. Januar 1897). Patentfähige Erfindung. Patentierbar sind Erfindungen, welche eine gewerbliche Anwendung zulassen. Diese Bestimmung hat trotz der etwas abweichenden Fassung die gleiche Bedeutung wie die entsprechende deutsche Angabe über die gewerbliche Verwertbarkeit als Voraussetzung der Patentfähigkeit. Es soll also nur die technische Erfindung patentiert werden. Gewerblich anwendbar ist jede Erfindung, welche

sich zur Bearbeitung und Verarbeitung von Rohstoffen und Halbfabrikaten für den menschlichen Gebrauch im weitesten Sinne anwenden läßt (Motive S. 52), einschließlich der Gewinnung von Rohstoffen. Die unter dem alten Privilegien-gesetze ergangene Entscheidung (Handelsministerium 4. 5. 1896, Schulz-Adler, Schutz der Erfindungen, Wien 1906, S. 236), wonach Verfahren zur Impfung von Felddböden mit Wurzelknöllchenbakterien nicht schutzfähig sind, dürfte der jetzigen Praxis widersprechen, da auch landwirtschaftliche Verfahren (Bodenbearbeitung) für patentfähig erklärt sind.

Ein Verfahren zur Hand- und Nagelpflege ist nicht patentfähig, weil keine Stoffverarbeitung mit demselben verbunden ist. Der Umstand, daß die berufsmäßige Ausübung der Hand- und Nagelpflege von den staatlichen Gewerbebehörden als Gewerbe anerkannt wird, vermag die gewerbliche Anwendbarkeit im Sinne des Patentgesetzes nicht zu begründen (Beschwerdeabteilung B 30. 7. 1906, Österreichisches Patentblatt 1907, S. 291). Verfahren, die nur aus operativen Eingriffen in den menschlichen Körper bestehen, wie Verfahren zum Einsetzen von Haar in kahle Hautflächen, sind nicht patentfähig. Maßnahmen am menschlichen Körper liegen außerhalb des technischen Gebietes, deren Erfindungen allein geschützt werden können (Beschwerdeabteilung B 30. 12. 1910, Österreichisches Patentblatt 1911, S. 1124).

Ausgeschlossene Erfindungen. 1. Gesetzwidrigkeit. Ausgeschlossen sind Erfindungen, deren Zweck oder Gebrauch gesetzwidrig sind. „Zweck“ bedeutet Erreichung des wirtschaftlichen Ergebnisses, gleichgültig ob dies mit Hilfe von Fabrikaten (Munk, Das österreichische Patentgesetz, Berlin 1901, S. 12), Handlungen oder Einrichtungen geschieht. „Gebrauch“ meint Benutzung der Mittel, die also für sich gesetzwidrig sind, auch wenn das Ziel erlaubt ist. „Gesetzwidrig“ sind strafrechtliche Verbote, z. B. Verfahren zur Verfälschung von Lebensmitteln (Ges. 16. 1. 1896), Verstöße gegen Verordnungen nur, falls letztere zur Ausführung von Gesetzen nach ausdrücklicher Bestimmung erlassen sind (Munk). Ausgeschlossen: Mittel zur Abtreibung der Leibesfrucht. Die Verwendung von bisher noch nicht zum gleichen Zwecke benutzten Stoffen ist nur für Geschirre zum Essen, Trinken, Kochen, zur Aufbewahrung von Lebensmitteln, von Geräten, Wagschalen, Maßen und anderen Meßwerkzeugen, die zur Verwendung bei Lebensmitteln bestimmt sind, an einen Ausspruch des Ministeriums des Innern über die Zulässigkeit gebunden (Lebensmittelgesetz vom 16. 1. 1896 § 8 Abs. 1). Die Patenterteilung kann, wenn nicht aus in der Erfindung liegenden Gründen die Gesundheitsschädlichkeit anzunehmen ist, erfolgen. Damit ist dem Patentinhaber noch nicht die Benutzung gestattet, vielmehr ist derselbe an die Einholung des fraglichen Ausspruches gebunden, da nach § 16 Pat.-Ges. das erteilte Patent in keinem Falle von der Beobachtung der gesetzlichen Vorschriften entbindet, die aus öffentlichen Gesundheits-, Sicherheits- oder Sittlichkeitsrücksichten oder im allgemeinen Staatsinteresse bestehen oder erlassen werden.

2. Unsittlichkeit steht der Bestimmung gegen die guten Sitten im deutschen Gesetze gleich (Suman, Kommentar, Wien 1904, S. 25). z. B. Wollustmittel, Mittel der Konzeptionsverhinderung (aber Privilegienerteilung auf „Pessar“).

3. Gesundheitsschädlichkeit. Der Ausschluß derartiger Erfindungen bezieht sich nicht nur auf bereits anerkannte Gesundheitsschädlichkeit, vielmehr ist er auch auszusprechen, wenn die Gesundheitsschädigung noch nicht nachgewiesen. Die kosmetischen Mittel finden bei der Pflege der Haut, des Haares und der Mundhöhle sehr ausgedehnte Verwendung und nicht selten kommen solche in den Handel, welche gesundheitsschädliche Substanzen enthalten. Abgelehnt wurde „Einrichtung zur Behandlung des Kopfes mit Elektrizität“ bestehend in einer

Voltaschen Säule, die mit einer Kopfbedeckung derart verbunden ist, daß sie mit der Kopfhaut in Berührung steht, wobei die feuchte Ausdünstung der Kopfhaut als Erreger dienen soll. Zink und Kupfer, die zur Bildung der Voltaschen Säule dienen können, gehen mit den auf der menschlichen Haut ausgeschiedenen organischen Säuren chemische Verbindungen ein, die erhebliche Gesundheitsstörungen nach sich ziehen können, zumal die länger dauernde mechanische Wirkung der Metallkörper einen Hautreiz hervorrufen kann. Es kommen die Verordnungen über die Verwendung von Giftfarben und gesundheitsschädlichen Präparaten bei verschiedenen Gebrauchsgegenständen in Betracht (Handelsministerium 6. 2. 1899, Österr. Patentblatt 1899, S. 366). Maßgebend ist nicht die von einigen Seiten angenommene Schädigung, vielmehr muß sie auf Grund der fachmännischen Beurteilung dargetan sein. Ein Verfahren zur Behandlung von Kakaobohnen durch Tränken mit Alkalien wurde nicht als gesundheitsschädlich angesehen, obgleich Ärzte den so hergestellten Kakao verwerfen. Es ist Tatsache, daß mit Alkalien aufgeschlossener Kakao in großer Menge verzehrt wird und daß in der Literatur kein Nachweis einer Schädigung vorliegt. Die Bedenken beruhen daher auf theoretischen Erwägungen (Verwaltungsgerichtshof 24. 3. 1899, Österr. Patentblatt 1900, S. 201, auf Grund des Gutachtens der k. k. Allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Wien). Die unter dem Privilegiengesetz erfolgte Ablehnung von Briketts zur Herstellung künstlicher Kohlensäurebäder (Handelsministerium 2. 5. 1895, Adler-Schulz, S. 242), weil die Ausübung für die Gesundheit bedenklich erscheint, dürfte unberechtigt sein. Es muß Gesundheitsschädlichkeit anzunehmen sein, während bloße Bedenken ungenügend sind. Aus gleichem Grunde dürfte die Ablehnung eines Apparates für therapeutische Zwecke ohne bestimmte und bewußte Suggestion (Handelsministerium 15. 11. 1895, Adler-Schulz, S. 244) unberechtigt sein mit der Begründung, daß bei der Wirkungslosigkeit des Apparates der Gebrauch eines zweckmäßigen Heilverfahrens versäumt würde und daher die Ausübung als aus öffentlichen Rücksichten für die Gesundheit unzulässig bezeichnet werden müsse. Unberechtigt ist die Ablehnung von Verfahren zur gefahrlosen Hochbeförderung von Lasten durch das Körpergewicht des Arbeiters (Privilegium, Handelsministerium 11. 2. 1897, Adler-Schulz, S. 243), weil das Leben der Arbeiter bedenklich gefährdet sei, da die Vorsichtsmaßregeln nur zum Teil von der Aufmerksamkeit der Arbeiter abhängen, während sie zum anderen Teil durch Umstände bedingt sind, welche der in den hochstehenden Förderkorb eintretende Arbeiter nicht übersehen kann. Verhältnisse, welche bei unsachgemäßer Ausübung eintreten können, sind nicht ausschlaggebend, vielmehr ist die Ablehnung nur dann geboten, wenn die Schädigung auch bei richtiger Benutzung unvermeidlich ist. Falls in dem Gesetze oder den auf Grund desselben erlassenen Verordnungen ein Verbot ausgesprochen ist, kann ein Patent auf eine Erfindung, welche das verbotene Mittel in irgendeiner Form benutzt, nicht erteilt werden. Bei bisher noch nicht verwendeten Mitteln wird bei Zweifeln über die Unschädlichkeit ein Gutachten eingefordert (§ 55 Abs. 3 Pat.-Ges.). Die Frage kommt besonders bei Haarfärbemitteln in Betracht (Šuman, S. 25).

4. Irreführung. Von der Patentierung sind auch ausgeschlossen „Erfindungen, die offenbar auf eine Irreführung der Bevölkerung abzielen“. Es handelt sich um Erfindungen, die entweder eine Täuschung herbeiführen sollen, ohne daß ein anderer legaler Zweck denkbar wäre oder die zweifellos ihren angegebenen Zweck nicht erfüllen können, sondern offenbar nur deshalb unter Patentschutz gestellt werden sollen, um unter dem Scheine eines staatlichen Schutzes das konsumierende Publikum über den Wert der Erfindung zu täuschen. Die Bestimmung bezieht sich namentlich auf medizinische, hygienische und kosmetische Zwecke.

Die bloße Möglichkeit einer Irreführung durch die Art des Vertriebes, der Anpreisung u. dgl. genügt nicht, vielmehr muß die Irreführung durch die Erfindung selbst begründet sein und klar zutage treten, worauf die Fassung „offenbar“ im Gesetze hinweist. Eine Irreführung ist nicht darin zu erblicken, daß bekannten Stoffen das Aussehen eines anderen Stoffes verliehen werden soll (Suman, S. 27). Hierher gehört die Herstellung von Kaffeekörnern aus Ton oder anderen Pasten, weil diese Nachbildungen von unredlichen Händlern dem Kaffee betrügerischerweise beigemischt werden sollen und eine andere Verwendung als hauptsächlichlicher Zweck nicht erkennbar ist. Dagegen ist Anwendung einer Mischung aus Eiweiß, Schokoladenbraun, Zucker und Stärkesiruplösung als Kaffeeglasur nicht irreführend. Es ist nicht anzunehmen, daß die Farbe des gerösteten Kaffees, der ja ohnedies bereits braun gefärbt ist, durch jenen Zusatz in einem solchen Grade verändert werden wird, daß die Käufer hierdurch in ihrem Urteil über die Qualität der Ware überhaupt beeinflußt werden könnten. Auch der Einwand, daß die Glasur vermöge des Zucker- und Eiweißgehaltes Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und so eine betrügerische Beschwerung des Kaffees eintreten werde, ist unbegründet, da Kaffee in geschlossenen Räumen aufbewahrt wird, in denen erfahrungsgemäß der Feuchtigkeitsgehalt der Luft kein so hoher ist, daß die genannten Stoffe eine nennenswerte Menge von Feuchtigkeit aufnehmen und das Gewicht des Kaffees erheblich erhöhen könnten (Beschwerdeabteilung A 5. 11. 1901, Österr. Patentblatt 1902, S. 834).

5. Nahrungs- und Genußmittel für Menschen sind vom Patentschutze ausgeschlossen, dagegen nicht für Tiere, wie daraus hervorgeht, daß ausdrücklich der Hinweis auf Menschen ausgesprochen ist. Nahrungs- und Genußmittel sind alle Stoffe, die für sich allein oder in Verbindung mit anderen, für Menschen zur Speise oder zum Tranke bestimmt sind (Entscheidung 23. 1. 1909), auch Preßhefe (Entscheidung 28. 8. 1901). Die Patentierung ist trotz Beschränkung auf Tiere ausgeschlossen, wenn der Gegenstand sich nach seiner Beschaffenheit nicht bloß als Tierfutter, sondern auch als menschliches Nahrungsmittel oder als Beimengung zu einem solchen darstellt (Privilegiengesetz, Handelsministerium 17. 11. 1896, Adler-Schulz, S. 241; Munk, S. 19, hält die Entscheidung für falsch). Zum Ausschluß ist es genügend, wenn der Gegenstand sich nicht direkt als solcher zu Genußzwecken eignet (versüßte, ätherische Öle), aber durch einfache, in jedem Haushalte vorzunehmende Operationen, wie Zusatz von Wasser usw. in ein Getränk verwandelt werden kann (Privilegiengesetz, Handelsministerium 11. 10. 1896, Adler-Schulz, S. 241). Parfüms und Essenzen sind Genußmittel, Mittel der Kosmetik, Zahnpasten an und für sich nicht, können es aber sein (Suman, S. 31).

6. Heilmittel und Desinfektionsmittel. Das österreichische Gesetz verneint ausdrücklich den in der deutschen Praxis gemachten Unterschied zwischen Heilmitteln und Desinfektionsmitteln.

Unter Heilmitteln versteht man alle Mittel, die bezwecken, krankhafte Erscheinungen zu beheben oder zu lindern (Gutachten der medizinischen Fakultät der Wiener Universität vom 15. 5. 1880. „Im gewöhnlichen Leben wie in der Gesetzgebung sind die Ausdrücke Heilmittel, Arzneimittel, Arznei als gleichbedeutend gebraucht. Schulgemäß pflegt man in der Art zu unterscheiden, daß „Heilmittel“ den weitesten, „Arzneimittel“ den engeren und „Arznei“ den engsten Begriff zum Ausdruck bringt. Alle Agentien, welche zur Bekämpfung von Krankheiten überhaupt (zur wirklichen Heilung, zur Linderung, zur Verhütung) angewendet werden, sind als Heilmittel zu bezeichnen. Jeder Körper, unabhängig von seiner Natur, wird dadurch, daß man ihn zu Heilzwecken verwendet, zum Heilmittel; der Zweck, die Bestimmung zum Heilen von Krankheiten benutzt zu werden, ist das einzige Kriterium des Heilmittels. „Arzneimittel“ (Heilmittel

im engeren, Arzneien im weiteren Sinne) pflegt man jene Heilmittel zu nennen, welche ausschließlich oder vorwiegend Heilzwecken dienen, daher von den Ärzten ganz besonders verwendet werden und welche meist, obwohl nicht ausschließlich, durch ihre chemische Eigenschaft wirken. „Arzneien“ sind Arzneimittel, welche vom Apotheker nach ärztlicher Verordnung bereitet und verabfolgt werden.“ Ein wesentliches Merkmal des Heilmittels ist der Verbrauch, d. h. die Entfernung und Umwandlung eines wirksamen Bestandteiles. Nicht patentfähig sind: Haarwuchs- und Erhaltungsmittel, Bart- und Haarwuchserzeugungssäfte, Hühneraugentinkturen, Mundessenzen, künstliche Mineralwässer, Pferdefluide, Koniferensprite (Beck-Mannagetta, Das österreichische Patentrecht, Berlin 1893, S. 223), aber Kräuselwässer u. dgl., weil hier keine heilende Wirkung in Betracht kommt.

Patentfähig sind: Chirurgische Apparate und Instrumente, Brillen, Bandagen, Arzneikapseln, weil hier kein Verbrauch stattfindet.

Desinfektionsmittel sind Stoffe, welche zur Zerstörung von ansteckende Krankheiten übertragenden Mikroorganismen dienen. Der Ausschluß ist auf menschliche oder tierische Krankheiten beschränkt, während Pflanzenkrankheiten nicht umfaßt werden. Ein Reblausmittel würde patentfähig sein (Munk, S. 19).

Die Patentfähigkeit besteht, wenn ein Produkt außer zu Heil- und Desinfektionszwecken auch zu technischen Zwecken benutzt werden kann (Munk, S. 19). Der Patentschutz müßte versagt werden, wenn der Gebrauch als Heil- oder Desinfektionsmittel gegenüber den anderen Verwendungszwecken überwiegen sollte (Šuman, S. 31).

Heilverfahren sind nicht patentfähig, weil sie nicht technischer Art sind, wohl aber Verfahren zum Desinfizieren, Konservieren von Leichen, Nahrungsmitteln u. dgl.

Eine antiseptische Umschlagpatrone mit einer Mischung, die in bekannter Weise in Kapseln eingeschlossen ist, welche Mischung erst durch eine chemische Reaktion ein Desinfektionsmittel gibt, ist nicht patentfähig. Es ist gleichgültig, ob das Desinfektionsmittel erst durch chemische Umsetzung entsteht oder durch einfaches Lösen eines Körpers im Wasser, was bei vielen Desinfektionsmitteln der Fall ist (Beschwerdeabteilung A 12. 7. 1912, Österr. Patentblatt 1913, S. 1000).

7. Stoffe, welche auf chemischem Wege hergestellt werden. Bestimmte technische Verfahren zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln, Heil- und Desinfektionsmitteln, sowie chemischen Stoffen sind patentfähig.

Unter den von der Patentierung ausgeschlossenen Stoffen, welche auf chemischem Wege hergestellt werden, sind nur einheitliche Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung zu verstehen, nicht aber zur Erzielung eines bestimmten technischen Effektes hergestellte Mischungen (Beschwerdeabteilung A 5. 11. 1901, Österr. Patentblatt 1902, S. 834). Patentfähig: „Verfahren zur Herstellung einer Kaffeeglasur gekennzeichnet durch den Zusatz von gemahlenem, getrocknetem Eiweiß zu mit Schokoladebraun versetzten Gemischen von Zucker und Stärkesiruplösungen.“

8. Erfindungen, deren Gegenstand einem staatlichen Monopolsrechte vorbehalten ist, z. B. Kochsalz, Tabak, Salniter, Schießpulver. Es ist nicht bloß die Bearbeitung der Tabakpflanze, um dieselbe zum Genusse geeignet zu machen, dem staatlichen Monopolsrechte vorbehalten, sondern jede beliebige, nicht durch den Konsumenten selbst erfolgende, gewerbsmäßige Bearbeitung bereits fertiggestellter und an sich genußfähiger Tabakfabrikate, also auch fertiger Zigarren oder Zigaretten, um deren bestimmungsgemäßen Verbrauch durch den Konsumenten vorzubereiten oder zu erleichtern (Beschwerdeabteilung A 23. 12. 1902, Österr. Patentblatt 1904, S. 140). Patentfähig: Verfahren zur Nikotinverminderung

gebrauchsfertiger Tabakfabrikate (Zigarren, Zigarillos, Rauch-, Kau- und Schnupftabak) (Österr. Patentblatt 1918, S. 126).

XIII. Portugal (Gesetz vom 21. Mai 1896). Patentfähig sind neue Artikel oder materielle für den Verkehr brauchbare Gegenstände oder Produkte oder Verfahren zur Herstellung (Art. 6). Chemische Produkte sind nicht patentfähig (Art. 10), ebenso wenig pharmazeutische Produkte und Arzneimittel für Menschen und Tiere (Art. 11), wohl aber Verfahren zur Herstellung der chemischen, pharmazeutischen Produkte und Arzneimittel. Nahrungsmittel sind patentfähig.

Heilverfahren, sowie kosmetische Verfahren sind nicht patentfähig. Hinsichtlich der Desinfektionsverfahren ist es zweifelhaft, ob dieselben als Verfahren zur Herstellung eines materiellen Produktes anzusehen sind.

XIV. Rußland (Gesetz vom 20. Mai/1. Juni 1896). 1. Patentfähige Erfindung. Die Erfindung ist im Gesetze nicht näher gekennzeichnet. Es ist nur von Erfindungen und Vervollkommnungen gesprochen, ohne daß dieselben definiert wären.

Es sollen nur Erfindungen patentiert werden, welche auf gewerblichem Gebiete gemacht sind (Art. 1). Die Bestimmung wird enger ausgelegt als der Begriff der gewerblichen Ausnutzung (Al. Pilenko, Das Recht des Erfinders. Die Privilegien auf Erfindungen und ihr Schutz im russischen und internationalen Recht, Berlin 1907, S. 301). Nicht patentfähig: Anzeiger berühmter Handelsgeschäfte, zum Aufhängen in verkehrsreichen Straßen, Postbuch mit der abreißbaren Adresse des Verwalters, Vordrucke für Telegramme mit Erläuterungen, Verfahren zum Schreiben von Noten mit Anwendung verschiedener Tinten, Rechentabellen zur Preisberechnung der gekauften und verkauften Waren, Abreißkalender mit ganzen Monatsübersichten auf jedem einzelnen Blatte, Ersatz des russischen Soldaten auf den Schießscheiben durch die Darstellung eines ausländischen Soldaten, schachähnliches Spiel (Salta), Vorrichtung zur Erleichterung des Erinnerns (Ziffernblatt mit drei besonderen Zeigern), Tierzüchtung (Pilenko, S. 302/3).

2. Ausgeschlossene Erfindungen. a) Erfindungen, sofern sie gegen die öffentliche Ordnung, die Moral oder den Anstand verstoßen (Art. 4b). Nach der Motivierung des Reichsrates sollen hierunter auch Erfindungen verstanden werden, welche staatlichen oder öffentlichen Interessen zum Schaden gereichen können, z. B. den öffentlichen Einkünften aus der Steuergesetzgebung. Nicht patentfähig: Okklusivpressen zur Verhinderung der Empfängnis, Maschine zum Entfernen des Stempels von Briefmarken. Mit Recht (gegenteilige Meinung Pilenko, S. 305) wurden erteilt: Degenklinge im Spazierstock, Verfahren zur Befestigung von Kruzifixen.

b) Privilegien werden nicht erteilt auf Chemikalien, Nahrungsmittel, Genußmittel und auf zusammengesetzte Arzneistoffe, sowie auf Verfahren und Apparate, die zur Anfertigung der letzteren dienen (Art. 4). Chemische Stoffe, Nahrungsmittel, Genußmittel sind nicht patentfähig, wohl aber die Verfahren zur Herstellung derselben, selbst wenn die chemischen Stoffe zu arzneilichen Zwecken Verwendung finden können, z. B. Alkaloide, Peptone. Dagegen sind nicht nur arzneiliche Stoffmischungen, sondern auch die Verfahren zur Herstellung derselben, z. B. bestehend in der Vermischung verschiedener Stoffe, Emulgieren u. dgl., vom Patentschutze ausgeschlossen. Entgegen der Auffassung von Pilenko (S. 315) ist nicht jedes Arzneimittel zusammengesetzt. Die Bestimmung ist in Verbindung mit dem Ausschlusse chemischer Stoffe dahin auszulegen, daß überhaupt kein Heilmittel patentfähig ist. Nach der Ansicht des technischen Komitees des Handelsministeriums, durch welches die Erteilung von Patenten erfolgt, ist der Ausdruck „zusammengesetzte Arzneimittel“ nur aus Versehen in das Gesetz hineingekommen. Bei dieser

Auslegung der Bestimmung würden auch Verfahren zur Herstellung von Alkaloiden nicht patentierbar sein (gegen Pilenko, siehe oben).

Da das Gesetz ganz allgemein von Arzneimitteln und Nahrungsmitteln spricht, ohne eine Einschränkung des Ausschlusses anzuführen, so sind diese Gegenstände auch ausgeschlossen, selbst wenn sie für Tiere bestimmt sind. Futtermittel sind also nicht patentfähig (Pilenko, S. 315).

Kosmetische Mittel sind nicht patentfähig (Pilenko, S. 315), weil sie zu den Heilmitteln gerechnet werden.

Chirurgische und therapeutische, sowie ärztliche Instrumente sind patentfähig, z. B. Bandagen, Spritzen für medizinische Zwecke, nicht dagegen Pflaster, da dieselben arzneilich wirkende Bestandteile enthalten. Geräte zum Abwiegen von Arzneimitteln sind patentfähig (zweifelhaft Pilenko, S. 315), weil es sich hier nicht um Geräte zum Bereiten derselben handelt, vielmehr die Apparate allgemein zum Abwägen benutzt werden können. Einrichtungen zum Einpacken von Arzneimitteln, z. B. in Kapseln, sind patentfähig (zweifelhaft Pilenko, S. 315), weil die Arzneimittel ja bereits hergestellt sind. Extraktionsapparate sind patentfähig, weil sie allgemeiner Anwendung fähig sind. Um jeden Zweifel auszuschließen, daß die Apparate nicht ausschließlich für die Herstellung von Arzneimitteln bestimmt sind, empfiehlt es sich, die Zwecke der Benutzung ausdrücklich im einzelnen bereits in der Patentanmeldung anzugeben und Angaben, wie z. B. bei Extraktionsapparaten das Ausziehen von Drogen, zu vermeiden. Pillenmaschinen sind nicht patentfähig, weil es sich hier um die Bereitung der Arzneimittel handelt, worunter auch eine Arzneiform zu verstehen sein dürfte. Im Gegensatz zur Verpackung von Arzneimitteln ist die Arznei vor der Fertigstellung der Pillen noch nicht vollendet, vielmehr liegt erst eine Rohmasse vor, die noch nicht an die Kranken abgegeben wird. Ebenso ist die Sachlage bei Pflasterstreichmaschinen.

XV. Schweden (Gesetz vom 16. Mai 1884). 1. Patentfähige Erfindung sind neue industrielle Produkte oder Verfahren zur Herstellung industrieller Produkte (§ 1 Abs. 1). Hiernach sind nicht allgemein technische Verfahren patentfähig, sondern nur diejenigen, welche ein körperliches Produkt liefern. Ärztliche Verfahren, wie Heilverfahren, aber auch kosmetische Verfahren sind nicht patentfähig, denn sie ergeben kein industrielles Produkt. Auch Verfahren der Landwirtschaft, des Bergbaues, der Jagd und der Fischerei sind aus gleichem Grunde nicht patentfähig (Birger Ekeberg, *Studier i patenträtt*, Upsala 1904, S. 129). Die Auslegung der Gesetzesbestimmung erfolgt aber ausdehnend, so daß in der Praxis von der Forderung der Hervorbringung eines industriellen Produktes abgesehen wird, sobald es sich um industrielle Verfahren handelt. Patentfähig (Hugo E. G. Hamilton, *Patent, Varumärken, Mönster och Modeller*, 4. Aufl., S. 2): Schützen von Eisenbahnschwellen gegen Fäulnis durch Imprägnieren (66), Entfernen des unangenehmen Geschmacks von Rübenzucker (162), Erneuern von Stickereien (404) Bestimmen des Fettgehaltes von Milch (403), Pasteurisieren von Bier (568), Abtöten der Mikroorganismen in alkoholhaltigen Flüssigkeiten (3132). Die Bestimmung des Härtegrades von Eisen und Stahl wurde für patentfähig angesehen, obgleich mit dem Verfahren keine Stoffveränderung des Produktes verbunden war (Königlicher Beschluß 28. 2. 1890, 2463, nach Ekeberg, S. 131 offenbar unrichtig).

2. Vom Patentschutze ausgeschlossene Erfindungen. a) Erfindungen, deren Ausübung gegen Gesetze und gute Sitten verstoßen (§ 2 Satz 1). b) Lebensmittel und Arzneimittel, jedoch sind die Verfahren zur Herstellung derselben patentfähig.

Die vom Patentschutze ausgeschlossenen Nahrungsmittel sind nur für menschlichen Genuß bestimmte. Dementsprechend sind tierische Futtermittel patent-

fähig: Tierfutter aus Fischen und pflanzlichen Stoffen (674), Futterkuchen aus Heringsabfällen (1429).

Heilmittel sind nur Stoffe, welche vom Körper aufgenommen werden. Daher sind Verbandmittel, z. B. Holzstoffilz (1440) patentfähig. Die kosmetischen Mittel sind patentfähig, z. B. Haarwasser (13910), Königlicher Beschluß 23. 5. 1900).

Antiseptische oder konservierende Mittel, deren Bestandteile nicht als Heilmittel wirken, z. B. eine Mischung aus Essigäther, Alkohol und Essigsäure (Salubrin) sind patentfähig (Königlicher Beschluß 2. 2. 1903).

XVI. Schweiz (Gesetz vom 21. Juni 1907). 1. Patentfähige Erfindung. Die Patente werden für neue gewerblich verwertbare Erfindungen erteilt (Art. 1). Der Begriff der gewerblichen Verwertbarkeit entspricht dem deutschen Gesetze, so daß nur eine technisch benutzbare Erfindung (*invention applicable à l'industrie*) patentfähig ist (Rechenschaftsbericht des zürcherischen Obergerichtes 1900 Nr. 136, Ernst Guyer, Kommentar zum schweizerischen Bundesgesetz betreffend die Erfindungspatente, Zürich 1909, S. 4). Das eidgenössische Amt für geistiges Eigentum hat die Befugnis, die eingereichten Anmeldungen auf das Vorliegen der gewerblichen Verwertbarkeit zu prüfen und beim Fehlen zurückzuweisen (Art. 27 Abs. 1). Die nach deutschem Rechte wegen mangelnder gewerblicher Verwertbarkeit nicht patentfähigen Erfindungen sind auch nach schweizerischem Rechte nicht schutzfähig (s. a. Österreich). Die Verwendung einer bestimmten Methode geistigen Wirkens (Blätter für zürcherische Rechtsprechung, Bd. 7, S. 10, 16), eine auf einer Seite mit Reklame bedruckter Papierserviette sind patentfähig (ebda. Bd. 7, S. 19, Guyer S. 8).

Zwei Ausnahmen vom Patentschutz: a) Erfindungen, deren Verwertung den Gesetzen oder den guten Sitten zuwiderlaufen würde (Art. 2 Nr. 1). b) Erfindungen von chemischen Stoffen (Art. 2 Nr. 2). Verfahren zur Herstellung chemischer Stoffe sind zwar nicht ausdrücklich als patentfähig erklärt, doch folgt die Schutzfähigkeit daraus, daß die Herstellungsverfahren nicht als Ausnahmen angeführt, andere Herstellungsverfahren einzeln ausgenommen sind und daß die Ausnahmen von der Patentierbarkeit nach der ganzen Fassung der Bestimmung erschöpfend geregelt sind (Guyer, S. 11). Die Verwendungsmöglichkeiten der durch die Herstellungsverfahren erhaltenen chemischen Stoffe ist gleichgültig, auch als Verfahren zur Herstellung von als Arzneimittel verwendbare Stoffe sind patentierbar, da sie nicht ausdrücklich ausgenommen sind und nur eine andere Ausnahme (siehe c) besteht.

Für die Verfahren zur Herstellung chemischer Stoffe ist eine Sonderbestimmung erlassen. Das Patent darf nur je ein Verfahren zum Gegenstand haben, das unter Verwendung ganz bestimmter Ausgangsstoffe zu einem einzigen Endstoff führt (Art. 6 Abs. 2). Es darf daher nur die Herstellung eines einzigen Endstoffes in einem Patente beansprucht werden, ebenso die Anwendung eines einzigen Ausgangsstoffes. Dagegen können verschiedene Hilfsstoffe angeführt werden, z. B. verschiedene Oxydationsmittel (Guyer, S. 30). Der Inhaber eines Hauptpatentes für die Herstellung eines chemischen Stoffes kann ein Zusatzpatent für eine Erfindung erhalten, nach welcher im Verfahren des Hauptpatentes die Ausgangsstoffe durch Äquivalente ersetzt sind, sofern der Endstoff des zweiten Verfahrens in seiner Verwendbarkeit dem Endstoff des ersten ähnlich ist (Art. 14 Abs. 2). Das Zusatzpatent muß den Stoff, der als Äquivalent für den Stoff des Hauptpatentes verwendet werden soll, namentlich anführen (Guyer, S. 50). Die Äquivalenz ist zu begründen, ebenso ist darzulegen, daß die Verwendbarkeit des Endstoffes derjenigen des nach dem Hauptpatente zu erhaltenden ähnlich ist. Hier genügt die Klasseneigenschaft der Verwendbarkeit, z. B. der Farbstoffcharakter, während es zulässig ist, daß der Farbstoff des Hauptpatentes einen Beizenfarbstoff darstellt, derjenige des Zusatz-

patentes dagegen ein direkter, ohne Beizen färbender ist oder daß der Farbstoff des Hauptpatentes ein Baumwollfarbstoff, derjenige des Zusatzpatentes ein Seidenfarbstoff ist. Trotz Bestehens der Homologie wäre aber die Erteilung eines Zusatzpatentes nicht möglich, wenn der Endstoff des Hauptstoffes z. B. ein Farbstoff, derjenige der anderen Erfindung ein Arzneimittel wäre. Das Zusatzpatent unterscheidet sich vom Hauptpatent dadurch, daß die Jahresgebühren wegfallen, nur eine Hinterlegungsgebühr von 20 Fr. zu entrichten ist (Art. 14 Abs. 1) und das Zusatzpatent mit dem Hauptpatente erlischt.

Dagegen sind Verfahren zur Herstellung solcher chemischer Stoffe, welche hauptsächlich zur Ernährung von Menschen oder Tieren bestimmt sind (Art. 2 Nr. 2) ausgeschlossen. Die Bestimmung richtet sich nicht nach der Absicht des Erfinders, sondern nach der in der Art des Stoffes liegenden Beschaffenheit. „Hauptsächlich“ bedeutet, daß die sonst gegebene Verwendung zu anderen Zwecken nebensächlich ist und völlig zurücktritt. Bei Zucker ist die Verwendung zu technischen Zwecken derartig wichtig, daß man nicht von einer hauptsächlichlichen Verwendung für Nährzwecke sprechen kann. Sonst können beispielsweise in Frage kommen: Peptone, Albumosen. Es empfiehlt sich, bei einem streitigen Falle die technischen Verwendungsmöglichkeiten bereits bei der Anmeldung anzugeben. Zur Ernährung dient ein Stoff, der vom Menschen oder Tiere zur Befriedigung des Hungers für die Ernährung, d. h. Erhaltung des Körpergewichtes und der Lebensfunktionen aufgenommen wird. Von den Nahrungsmitteln sind Genußmittel zu unterscheiden (Guyer, S. 14), Stoffe, welche lediglich eine Genußempfindung hervorrufen sollen, z. B. Alkohol. Die Unterscheidung für die Patentfähigkeit nach Schweizer Recht ergibt sich auch daraus, daß bei den weiteren Ausnahmen, der Herstellung auf nichtchemischem Wege (Art. 2 Nr. 3), nicht nur Nahrungsmittel, sondern auch Getränke angeführt sind, die zu Genußmitteln gehören. Unter „Herstellung“ ist nicht etwa nur eine Synthese, sondern jede Art der Gewinnung, z. B. unter Abscheidung von störenden Stoffen, Beimengungen u. dgl. zu verstehen. Keine Nährmittel sind Stoffe, die zur Bereitung von Nahrungsmitteln dienen, aber hierbei zersetzt werden, also nicht in den Stoffwechsel gelangen, z. B. Backpulver. Chemische Bereitungsverfahren von Speisen, z. B. Kochen, Backen sind patentfähig, weil die Nährstoffe bereits hergestellt sind und es sich nur darum handelt, dieselben in schmackhafte Form zu bringen, ohne daß der Nährstoff als solcher gewonnen wird. c) Arzneimittel, Nahrungsmittel und Getränke, die auf anderem als chemischem Wege hergestellt werden und nichtchemische Verfahren zur Herstellung (Art. 2 Nr. 3).

Arzneimittel sind Substanzen oder Substanzgemenge, welche zur Verhütung oder Beseitigung abnormer Zustände oder Vorgänge im menschlichen oder tierischen Organismus oder zur Beschwichtigung störender oder zur Beschwichtigung störender oder gefährlicher Erscheinungen in Anwendung gezogen werden (Pharmakopoea Helvetica IV. Aufl., S. XV; Guyer, S. 15).

Mundwässer, Zahnpasten u. dgl. sind hiernach patentfähig, soweit dieselben keine heilende Wirkung nach den in ihnen enthaltenen Stoffen ausüben können. Enthaarungsmittel sind patentfähig, ebenso kosmetische Seifen, nicht aber rein medizinische. Desinfektionsmittel sind nicht Arzneimittel, weil mit ihnen das Eintreten störender Erscheinungen verhindert werden soll, nicht aber die Folgeerscheinungen der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen aufgehoben werden soll. 81531 Desinfektionsmittel, 81532 Desodorationsmittel. Die störende oder gefährliche Erscheinung am Körper soll durch die Desinfektionsmittel oder Antiseptika nicht beeinflußt werden, vielmehr soll das Auftreten derselben überhaupt verhindert werden.

Unter nichtchemischen Verfahren ist Vornahme von Mischungen ohne Ein-

treten stofflicher Umwandlungen zu verstehen, Mischungen von Stoffen, Lösen unter Aufrechterhaltung der im Ausgangsmateriale vorhandenen Körper. Zur Annahme eines chemischen Vorganges ist es nicht notwendig, daß chemische Reaktionsgleichungen aufgestellt werden können, vielmehr genügt es, wenn das Stattfinden chemischer Umwandlungen durch die Betrachtung der Erscheinungen glaubhaft gemacht wird. Daher ist Digerieren von Organen zwecks Umwandlung der Ausgangsstoffe in ein Produkt anderer Wirksamkeit als ein chemisches Verfahren anzusehen und dementsprechend patentfähig. Das Rösten von Kaffee, Malz u. dgl. ist ein chemischer Vorgang, weil eine Umbildung der Ausgangsmaterialien stattfindet. Falls neben mechanischen Operationen chemische angewendet werden (z. B. neben Lösen unter Aufrechterhalten der stofflichen Zusammensetzung des Ausgangsmateriales Erhitzen), hängt die Patentfähigkeit von dem Einflusse der betreffenden Operationen auf die Erzielung des Ergebnisses ab (vgl. Heinemann, Mitteilungen vom Verband deutscher Patentanwälte 1908, S. 3, 6).

Aus den Bestimmungen des Schweizer Gesetzes ist zu folgern: Erfindungen, welche Nahrungsmittel oder deren Herstellung betreffen, sind überhaupt nicht patentfähig. Patentfähig: Herstellung von Kaffeeersatzmitteln (81131), Verfahren zur Herstellung eines dem Fleischextrakt gleichwertigen Genußmittels aus Magermilch (80831, Kl. 34c). Erfindungen von Arzneimitteln und Getränken (als Stoffe) sind nicht patentierbar, ebensowenig die auf physikalischen Vorgängen beruhenden Verfahren zur Herstellung (ähnlich Guyer, S. 15).

Die Patente auf chemische Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln nehmen noch insofern eine Sonderstellung ein, als ihre längste gesetzliche Dauer auf 10 Jahre beschränkt ist, während sie bei anderen Patenten 15 Jahre beträgt (Art. 10).

d) Erfindungen von Erzeugnissen, welche durch Anwendung nicht rein mechanischer Verfahren zur Veredelung von rohen oder verarbeiteten Textilfasern jeder Art erhalten werden, sowie von derartigen Veredelungsverfahren, soweit als diese Erfindungen für die Textilindustrie in Betracht kommen.

Alle chemische Veredelungsverfahren, auch in Verbindung mit mechanischen Operationen sind nicht patentfähig, ebenso sind auf chemischem Wege erhaltene Veredelungsprodukte vom Patentschutze ausgeschlossen. Patentfähig sind Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, vom Patentschutze ausgeschlossen Wasserdichtmachen von Kunstseide durch Niederschlagung chemischer Stoffe. Veredelung bedeutet Verbesserung, nicht Gewinnung. Gewinnung von Fasern durch chemische Einwirkung auf die Holzbestandteile von Pflanzen ist patentfähig. Färbeverfahren sind Veredelungsverfahren, ebenso Herstellung eines Ätzgrundes, Ausätzen gewisser Teile der Stickerei durch Verbrennen (Guyer, S. 16). Die Veredelungsverfahren sind soweit ausgenommen, als sie die Textilindustrie betreffen, d. h. die Herstellung und Verarbeitung von Geweben. Patentfähig: Verfahren zur Muster- und Bildübertragung auf dem Textilgebiete (81115 Kl. 21b), Verfahren zur Herstellung sogenannter Luftstickereien (80818, Kl. 22i).

XVII. Spanien (Gesetz vom 16. Mai 1902). Patentfähig ist jede neue Erfindung, welche ein industrielles Produkt oder Resultat erzeugt (Art. 12). Hierunter werden beispielsweise, aber nicht abschließend verstanden: Maschinen, Apparate, Instrumente sowie mechanische oder chemische Verfahren oder Operationen (Art. 12a), industrielle Produkte oder Resultate (Art. 12b). Ein materielles Industrieprodukt ist unabhängig von den Mitteln zu seiner Erzeugung patentfähig. Ein industrielles Resultat, welches in bei der Fabrikation erhaltenen Eigenschaften oder Vorteilen besteht, ist nicht für sich, sondern nur in bezug auf die Mittel zu ihrer Erzielung patentfähig. Man kann also nicht die Vermeidung der Entwicklung

giftiger Dämpfe bei einem Verfahren beanspruchen, ohne das Mittel anzugeben, während das erteilte Patent sich nur auf dieses Mittel erstreckt.

Ausgeschlossen von der Patentierung sind a) das Resultat oder Produkt der Maschinen, Apparate, Instrumente, Verfahren und Operationen (Art. 12a), falls sie nicht unter die neuen industriellen Produkte oder Resultate (Art. 12b) fallen. b) Die Produkte, welche direkt durch die Kultur des Bodens oder durch Viehzucht erworben werden. c) Wissenschaftliche Prinzipien und Entdeckungen, die im Bereiche der Spekulation bleiben und sich nicht in Maschinen, Apparaten, Instrumenten, mechanischen oder chemischen Verfahren oder Operationen von praktischem technischem Charakter verwirklichen. d) Pharmazeutische Präparate und Medikamente jeder Art. Verfahren und Apparate zur Herstellung derselben sind aber patentfähig. Chemische Stoffe, ebenso Nahrungsmittel sind patentfähig, da das Gesetz keinen ausdrücklichen Ausschluß ausspricht.

XVIII. Ungarn (Gesetz von 1895). Patentfähig ist jede neue Erfindung, welche gewerblich verwertbar ist. Ausgeschlossen sind Erfindungen 1. deren Ausübung einem Gesetze, einer Verordnung oder der öffentlichen Sittlichkeit zuwiderläuft. Hiernach wurde die Patenterteilung auf Gasglühlichtkörper, die Arsen enthielten, abgelehnt, weil das giftige Arsenik sich verflüchtigte und hierdurch Schädigungen herbeiführte. 2. Erfindungen, welche sich auf Kriegswaffen, Sprengstoffe, Munitionsmittel, Befestigungen, Kriegsschiffe zur Förderung der Landesverteidigung beziehen. 3. Erfindungen für wissenschaftliche Lehrsätze und Prinzipien als solche. 4. für a) Artikel, welche zur Ernährung von Menschen und Tieren dienen. Futtermittel sind also nicht patentfähig, dagegen Genußmittel. b) Heilmittel. Im Gegensatz zu dem österreichischen Gesetze sind Desinfektionsmittel nicht ausdrücklich ausgenommen, sind also patentfähig. c) Gegenstände, welche auf chemischem Wege erzeugt werden. Das zur Erzeugung von Nahrungsmitteln, Heilmitteln, chemischen Stoffen anzuwendende Verfahren kann patentiert werden.

XIX. Vereinigte Staaten von Nordamerika. Patente werden auf neue Verfahren, Maschinen, Fabrikationen, Stoffzusammensetzungen erteilt (Sektion 4886). Der gebrauchte Ausdruck „Stoffzusammensetzungen“ verweist darauf, daß Stoffmischungen, ebenso auf chemischem Wege hergestellte Stoffe patentfähig sind. Auch Arzneimittel sind patentfähig. Der Begriff der „Fabrikationen“ (Manufacture) ist ebenso auszulegen, wie im englischen Gesetze. Das in Großbritannien zurückgewiesene Verfahren zur Entfernung von Metallen aus dem lebenden Körper ist in den Vereinigten Staaten patentiert worden, und zwar auch in der Anwendung auf den Menschen.

Gebrauchsmuster

(Gesetz vom 1. Juni 1891).

1. Inhalt. Neben dem Patentgesetze vom 25. Mai 1877 bestand das früher erlassene Gesetz, betreffend Urheberrecht an Mustern und Modellen vom 11. Januar 1876. Durch die Reichsgerichtsentscheidung vom 3. September 1878 wurde festgestellt, daß durch dieses Gesetz nur ästhetisch, also nicht praktisch wirkende Neuerungen umfaßt würden. Es bestand also eine Lücke, um Schöpfungen, welche nach ihrem Inhalte nicht als patentfähig anzusehen sind, aber doch von dem Bekannten derartig abweichen, daß sie als neu anzusehen sind, zu schützen. Diesen Zweck verfolgt das Gebrauchsmustergesetz, welches eine Eigentümlichkeit der deutschen Gesetzgebung darstellt und in gleicher Weise in keinem anderen Lande eingeführt ist. (Das amerikanische Design Patent ist ebenso wie das englische Design Law etwas anderes.) Das Gebrauchsmustergesetz unterscheidet sich von dem Patentgesetze noch dadurch, daß

der Schutz schneller zu erreichen ist. Es findet keine Prüfung auf Neuheit, Klarheit der Beschreibung u. dgl. statt. Nur eine oberflächliche Prüfung, ob die Neuerungen nach ihrer allgemeinen Beschaffenheit unter das Gesetz fallen, wird vorgenommen, z. B. ob ein modellfähiger Gegenstand vorliegt, also kein Verfahren u. dgl.

2. Schutzzfähiger Gegenstand. Schutzzfähig sind Modelle von Arbeitsgerätschaften oder Gebrauchsgegenständen, sowie Teilen derselben, insoweit sie dem Arbeits- oder Gebrauchszweck durch eine neue Gestaltung, Anordnung oder Vorrichtung dienen sollen (§ 1 Abs. 1).

Arbeitsgerätschaften sind Gegenstände, die durch irgendeine Benutzung irgendeine Arbeit leisten, z. B. eine Formgebung herbeiführen.

Gebrauchsgegenstände sind Einrichtungen, die zu einer persönlichen Leistung benutzt werden, ohne daß eine gewerbliche Arbeit getan wird, z. B. Kamm, Bürste, Rasierpinsel, Spiegel. In einigen Fällen kann es zweifelhaft sein, ob ein Arbeitsgerät oder ein Gebrauchsgegenstand vorliegt, z. B. bei einer Schere. Diese Frage hat aber keine praktische Bedeutung, da Arbeitsgerätschaften den Gebrauchsgegenständen hinsichtlich der Schutzzfähigkeit gleichgestellt sind. Ist man zweifelhaft, ob der fragliche Gegenstand als Arbeitsgerätschaft oder als Gebrauchsgegenstand anzusprechen ist, während man sicher ist, daß er unstreitig eines von beiden Arten ist, so besteht Schutzzfähigkeit.

Es ist nicht notwendig, daß der ganze Gegenstand als neu beansprucht wird, vielmehr genügt es, daß nur ein Teil als neu beansprucht wird, z. B. der Griff an der Schere oder dem Pinsel.

Der vom Gesetze gebrauchte Ausdruck „Arbeitsgerätschaften oder Gebrauchsgegenstände“ hat die Frage entstehen lassen, ob auch „Maschinen“ nach dem Gesetze als Gebrauchsmuster schutzzfähig sind. Die Motive des Gesetzes haben allerdings erklärt, daß Maschinen und sonstige Betriebsvorrichtungen nicht durch Gebrauchsmuster zu schützen sein sollen. Das Reichsgericht hat die Angabe der Motive als maßgebend angesehen und dementsprechend einen Pasteurisierungssapparat für Faßbiere als nicht schutzzfähig erklärt (Reichsgericht 23. Oktober 1895, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1897, S. 10). Diese Anschauung ist vom Reichsgerichte auch ständig aufrecht erhalten worden. Es kann aber nicht eindeutig erklärt werden, was als Maschine anzusehen ist. Gewöhnlich sieht man als Arbeitsgerät eine verhältnismäßig einfache Vorrichtung an, während die Maschine als eine Zusammensetzung vieler Arbeitsmittel, zu deren Benutzung Naturkräfte notwendig sind, aufgefaßt wird. Die Frage ist im Einzelfalle jedenfalls zweifelhaft. Der zur Entscheidung häufig herangezogene Sprachgebrauch versagt in vielen Fällen. Die als „Haarschneidemaschine“ im Verkehr bezeichnete Einrichtung wird trotz der verkehrsblichen Benennung auch im Sinne des Reichsgerichtes als Arbeitsgerät zu bezeichnen sein. Ebenso wird die Schutzzfähigkeit auch bei den Haartrockenapparaten zu bejahen sein, obgleich dieselbe durch Naturkräfte, z. B. Elektrizität betrieben werden. Die Literatur hat die Auffassung des Reichsgerichtes über die Nichtschutzzfähigkeit von Maschinen bekämpft. Es läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob das Reichsgericht seinen früher eingenommenen Standpunkt auch in der Folge zur Geltung bringen wird. Die Frage der Schutzzfähigkeit oder Nichtschutzzfähigkeit von Maschinen muß jedenfalls als zweifelhaft gelten.

Die beanspruchte Neuheit muß eine neue Gestaltung, Anordnung oder Vorrichtung sein also etwas räumlich Darstellbares. Gestaltung bedeutet eine Form; Anordnung ist die Lagerung von Teilen, auch wenn die Form der Teile nicht neue ist und sich nicht äußerlich bemerkbar macht; Vorrichtung ist eine als Ganzes wirkende Einrichtung. Die Bedeutung der Bezeichnungen soll dem Sprachgebrauche entsprechen. Der in der Technik übliche Sinn ist aber nicht

allein maßgebend, vielmehr muß auch der von dem Gesetze beabsichtigte Zweck in Betracht gezogen werden. Die Absicht des Gesetzes besteht darin, räumlich darstellbare Neuerungen zu schützen. Dementsprechend muß man alle räumlich darstellbaren Beziehungen technischer Mittel als unter das Gesetz fallend ansehen, auch wenn der übliche Sprachgebrauch der Technik die im Gesetze gebrauchten Bezeichnungen nicht auf das technische Gebilde anwenden würde.

Die Anordnung braucht nicht ohne weiteres sinnlich wahrnehmbar zu sein, vielmehr genügt es, wenn man in irgendeiner Weise, z. B. durch sachverständige Prüfung das Vorliegen einer Anordnung feststellen kann. Es darf also nicht eine Vereinigung der einzelnen Teile in der Weise, daß die Teile nicht mehr in ihrer Lage voneinander wenigstens sinnlich getrennt werden können, eingetreten sein, weil dann ein Verfahren bzw. die Anwendung eines einzelnen Stoffes vorliegen würde. Die Wahrnehmbarkeit genügt z. B. bei Gipsformen mit Lacküberzug für Gebilde aus Schokolade. „Die einen Teil des Modells bildende Lackschichte hat durch Verwendung einer anderen Lackart eine Änderung erfahren, wodurch die isolierende Lackschichte in einer auch dem Gesichts- und Gefühlssinne erkennbaren Weise (härter und glatter) beeinflußt worden ist. Den früher gebräuchlichen Formen gegenüber erweist sich diese Änderung als eine teilweise Neugestaltung der Form, nämlich in Hinsicht auf die einen Bestandteil derselben bildende Isolierschicht (Oberlandesgericht Bamberg 17. Juni 1905, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1905, S. 245).

Ebenso ist schützbar „Eisschränke, deren Innenfläche mit einem Überzug aus Kieselsäureverbindungen (Silikat, Wasserglas usw.) und Mineral- oder anderen geeigneten Farben oder Oxyden versehen sind“ (Oberlandesgericht Dresden 15. Oktober 1903, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1904, S. 345). „Eine Vorrichtung kann auch dann schützbar sein, wenn sie nicht für sich allein, sondern nur in Verbindung mit dem schützbaren Gebrauchsgegenstand darstellbar ist.“

Eine Anordnung ist auch in der Durchsichtigkeit eines Gegenstandes zu erblicken. Durchsichtiger Gummisauger ist schutzfähig (Reichsgericht 19. Oktober 1910, Zeitschrift für Industrierecht 1913, S. 81).

Der Zweck der Gestaltung usw. muß darin bestehen, daß sie dem Arbeits- oder Gebrauchszweck dient. Es handelt sich also um die Erreichung einer technischen Wirkung im Gegensatz zu einer ästhetischen. Daher sind nicht schutzfähig: „Ansichtspostkarten, deren aufgedruckte Darstellungen bei durchscheinendem Lichte in unveränderter Farbe erscheinen“ (Reichsgericht 29. Oktober 1900, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1901, S. 42). Dagegen wird die Schutzfähigkeit nicht dadurch in Frage gestellt, daß die für einen technischen Zweck dienenden Teile auch für sich allein nur als Zierate in Betracht kommen. Daher sind seitlich abnehmbare, nur angehakete, nicht verschraubte Etageren an Regulatorgehäusen schutzfähig (Reichsgericht 17. Mai 1900, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1900, S. 317).

a) Verfahren. Verfahren, d. h. Erfindungen, deren Inhalt durch zeitlich sich abspielende Merkmale gekennzeichnet sind, können nicht durch Gebrauchsmuster geschützt werden. Nur dasjenige ist als schutzfähig anzusehen, was im Raume anschaulich zu machen ist, weil dies das erste begriffliche Erfordernis des Modells ist (Reichsgericht 27. November 1895, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1897, S. 61). Demgemäß ist nicht schutzfähig: Eine aus Diamantine hergestellte edelsteinartige Verzierung, welche durch Überstreuen der vorher mit einem Klebstoff versehenen Stellen des zu verzierenden Schmuckgegenstandes mit Diamantepulver erzeugt wird. Die Verzierung entsteht erst dadurch, daß Dia-

mantine auf die mit einem Klebstoff bestrichenen, knopfartigen Erhebungen des Schmuckgegenstandes aufgestreut wird. In die Erscheinung tritt die Verzierung erst mit dem Aufstreuen auf den Schmuckgegenstand. Vorher und ohne den bestreuten Schmuck ist die Verzierung nicht anschaulich und kann danach allein kein Modell sein.

Wenn dagegen das Verfahren zu einem neuen Gegenstande führt, dessen Neuheit äußerlich zu erkennen ist, besteht Schutzfähigkeit. Bedingung ist aber, daß nicht die zeitlich zurückliegenden Maßnahmen des Verfahrens das Neue ausmachen, sondern daß man an dem Gegenstande das Neue erkennt. Dies trifft z. B. dann zu, wenn der Gegenstand aus einem einzigen Stücke besteht, während früher mehrere einzelne Teile zusammengefügt wurden.

Streitig ist die Frage, ob ein Gegenstand, dessen Gebrauchszweck in seiner Verbrauchbarkeit liegt, schutzfähig ist. Es handelt sich hierbei um Verfahren, deren einzelne Abschnitte räumlich festzuhalten sind, während das Modell nicht als solches benutzt werden soll, sondern noch einer Umarbeitung unterliegt. Das Muster betraf „Vor dem Brennen der Länge nach eingeschnittenes Tonrohr“. Dasselbe bewahrt beim Brennen seinen Einschnitt und wird nach dem Brennen gespalten. Trotzdem das Modell bei seiner schließlichen Benutzung vernichtet wird, liegt insofern ein modellfähiger Gegenstand vor, als ein Halbfabrikat besteht. Allerdings hat das Reichsgericht die Schutzfähigkeit verneint, weil ungebrannte Tonröhren nicht Gegenstände des gewerblichen Verkehrs sind. Jener Einschnitt ist lediglich ein Durchgangsstadium der Fabrikation in der Fabrik, die gespaltene Halbrohre herstellt. Bei einer solchen Sachlage unterscheidet sich das beanspruchte Neue nicht mehr von einem Verfahren zur Herstellung des Gegenstandes, welcher zum unmittelbaren Gebrauch dargeboten wird, der aber nicht geschützt sein sollte (Reichsgericht 3. März 1897, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1898, S. 98). Diese Auffassung ist nicht als zutreffend anzusehen und ist in der Literatur bestritten worden (Ephraim, Gewerblicher Rechtsschutz, Bd. 2, S. 203; Isay, Kommentar, 2. Aufl., S. 462).

b) Stoffe sind als solche, wenn sie nicht eine bestimmte Form haben und durch diese ihre Wirkung ausüben, nicht schutzfähig.

Baldrian-Kreosot, ein Öl, Baldrian-Cinchonin, ein Pulver, sind nicht schutzfähig, weil keine neue Gestaltung oder Konstruktion die Neuerung ausmacht (Kammergericht 24. Februar 1897, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1898, S. 24).

Ein neuer Stoff an sich — Briketts als Heizmaterial aus ausgelaugtem Farb- oder Gerbholz — ist nicht schutzfähig (Reichsgericht 17. September 1898, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1899, S. 38). Das Wort „Brikett“ bedeutet nur handfeste Stücke und es ist nicht ersichtlich, inwiefern dem Gebrauchszwecke durch die Anwendung der Brikettform auf dieses Feuerungsmaterial besonders gedient werden soll. Nicht schutzfähig ist Suppenmasse in Würfel- oder Scheibenform (Landgericht Heilbronn 18. März 1898, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1899, S. 150). Die Idee, Suppenmasse in Portionenquantitäten in Verkehr zu bringen, ist nicht in bestimmten neuen Formen ausgedrückt und läßt sich nicht in bestimmten Formen ausdrücken. Viehfutter aus Maiskeimölkuchen und Melasse in granulierter Form ist nicht schutzfähig, weil keine Gestaltung im Sinne des Gesetzes (Kammergericht 9. Dezember 1899, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1900, S. 313), weil es sich um Krümel handelt, nicht aber um eine bestimmte plastische Gestaltung.

Hartspiritus in stereometrischen Formen ist nicht schützbar. Es genügt für die Schutzfähigkeit nicht, daß man eine bestimmte Form beansprucht, vielmehr

ist es notwendig, daß die Form zur Verfolgung des technischen Zweckes notwendig ist (Reichsgericht 27. September 1902, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1903, S. 32).

Muster aus neuem Material. Ein Gegenstand aus einem Materiale, welches für diesen Gegenstand bisher noch nicht angewendet worden war, kann als schutzfähig angesehen werden, falls die sonstigen Eigenschaften einer Erfindung vorliegen. Grundsätzlich kann in der Anwendung eines Stoffes eine Erfindung liegen. In diesem Falle ist natürlich nicht die Verwendung des Stoffes für alle möglichen Gegenstände geschützt, vielmehr erstreckt sich der Schutz nur auf die Form, welche der Gebrauchsmusterformulierung entspricht. Bei einer anderen Auffassung läge der Schutz eines Verfahrens vor. Der Schutz kann aber immerhin unter Umständen ziemlich weitgehen, z. B. jede Gipsform für Schokoladen umfassen, sobald nur der bestimmte Überzug gegeben ist. Früher wurde entschieden, daß ein bekannter Gebrauchsgegenstand (Korsettstäbe aus Zelluloid) aus bisher dazu nicht verwendeten Material nicht schutzfähig sei. „Neues Material allein stellt den Begriff eines neuen Modells nicht her. Das Material einer gegebenen Gestaltung allein bildet keine neue Gestaltung, noch weniger eine neue Anordnung“ (Reichsgericht 8. Juli 1895, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1894, S. 287). In dieser ersten Entscheidung wurde die Frage, ob die Anwendung eines neuen Stoffes für bekannte Gestaltungen und in bekannten Formen oder die Neuanwendung eines bekannten Stoffes unter Benutzung nicht bekannter physikalischer Eigenschaften desselben für bekannte Formen schutzfähig ist, offen gelassen. Die Verneinung der Schutzfähigkeit von Stahlblech statt Gußstahl für Deckel für Feldbahnachsbüchsen (Landgericht Bochum 14. April 1894, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1896, S. 100) ist auch im Sinne der obigen Entscheidung unrichtig begründet. Das Reichsgericht hielt aber auch Lawntennisrahmen aus Kunststein statt Holz (4. März 1897, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1897, S. 174) und Uhrgehäuse mit Zelluloidböden (24. Oktober 1896, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1896, S. 326) nicht für schutzfähig. „Nicht schutzfähig ist die Verwendung von bekanntem Material mit bekannten physikalischen Eigenschaften zu bekannten Gestaltungen.“ Das Reichsgericht sprach im Gegensatz zu den vorangegangenen Entscheidungen aus (19. Februar 1898, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1898, S. 105): „Die Verwendung eines bestimmten Stoffs kann den Gebrauchsmusterschutz für ein Modell bedingen, wenn der gewerbliche Vorteil, den das Modell bietet, eine beabsichtigte Folge der Verwendung gerade dieses Stoffs ist. Ein Modell ist auch dann neu, wenn es wegen der Wahl des Stoffs die im Raume verkörperte Darstellung eines dem Arbeits- oder Gebrauchszweck dienenden Erfindungsgedankens ist.“ Chirurgische Apparate (Mutter- und Mastdarmspiegel mit Zelluloid-Schutzmantel und Mutterrohr mit Zelluloid-Schutzmantel) mit Schutzmantel aus Zelluloid, anstatt wie bisher aus Lack wurden unter Umständen fürusterschutzfähig erklärt. „In der Anwendung des Stoffes als der im Raum verkörperten Darstellung des Gebrauchsmusters ist eine „Anordnung“ im Sinne des Gesetzes zu finden. Schon das Material, aus welchem das Arbeitsgerät oder der Gebrauchsgegenstand hergestellt werden solle, tut unabhängig von der äußeren Gestaltung dem Erfordernisse der Formgebung, ohne welche ein Gebrauchsmuster gar nicht vorliegen kann, genüge (Reichsgericht 16. Februar 1901, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1902, S. 14). Es ist eine Konsequenz aus dem Wesen des Gebrauchsmusters, daß der Stoff an sich, wenn also keine besondere, von den bisher benutzten Formen abweichende Ausgestaltung des Gebrauchsmusters hinzukommt, dieses nur insofern schutzfähig machen kann, als schon in ihm ein raumausfüllendes, gestaltendes Element anzuerkennen ist (Reichsgericht 23. Dezember 1908, Zeit-

schrift für Industrierecht 1909, S. 43). Nichtschuttfähig: Messingpatronenhülse aus bereits zu einer Kartuschhülse verarbeitetem Messing. Ob der verwendete Stoff äußerlich wahrnehmbar ist, hat keine Bedeutung. Daher schutzfähig: „Geklebte Doppelware, dadurch gekennzeichnet, das zwischen den Waren Klebstoff in Pulverform eingeordnet wurde“ (Reichsgericht 17. Januar 1914, Reichsgerichtsentscheidungen in Zivilsachen, Bd. 84, S. 65).

c) Arzneimittel, Nahrungs- und Genußmittel sind zwar nicht ausdrücklich im Gesetze von der Schuttfähigkeit ausgenommen. Nach Analogie mit dem Patentgesetze werden diese Gegenstände aber nicht als schutzfähig angesehen. Hinsichtlich der Schuttfähigkeit gilt das gleiche wie für patentfähige Erfindungen, wobei noch die räumliche Darstellbarkeit als Erfordernis hinzukommt.

Geschmacksmuster (Deutschland).

Das Gesetz, betreffend das Urheberrecht an Mustern und Modellen vom 11. Januar 1876 schützt neue und eigentümliche gewerbliche Muster und Modelle für Geschmackswirkungen (§ 1). Eigentümlich ist ein Erzeugnis, daß von bekannten Gegenständen sich genügend unterscheidet, um nicht als Nachahmung angesehen zu werden. Je nach der Art des Erzeugnisses sind verschieden weitgehende Anforderungen zu stellen. Die Neuheit fehlt auch, wenn dies Urbild nur im Auslande sich befindet und nicht ins Inland kam. Der Schutz gebührt dem Urheber. Bei der Anfertigung durch Zeichner usw. in einer inländischen gewerblichen Anstalt gilt der Eigentümer der Anstalt als Urheber (§ 2). Der Schutz tritt nur bei Anmeldung und Hinterlegung bei dem zuständigen Musterregister (für Ausländer Amtsgericht Leipzig) ein (§ 7 u. 9). Die Nachbildung der Muster ist verboten. Zulässig ist die Nachbildung von Mustern, welche für Flächenerzeugnisse bestimmt sind, durch plastische Erzeugnisse (§ 6 Nr. 2) und umgekehrt. Der Geschmacksmusterschutz kann in der kosmetischen Industrie z. B. für Etiketten, Flaschen u. dgl. in Frage kommen. Auch wenn man Warenzeichenschutz nachsucht, kann es sich empfehlen, außerdem eine Hinterlegung beim Musterregister vorzunehmen.

Es sind nur ästhetische Wirkungen durch die Muster und Modelle zu schützen, keine technischen (Gegensatz zu Gebrauchsmustern). Es kann aber eine technische Gestaltung auch in einer nur den Schönheitssinn treffenden Form getroffen und dementsprechend geschützt werden, z. B. die Odolflasche, die außer ihrer technischen Einrichtung noch eine besondere Gestalt besitzt.

Warenzeichen (Deutschland).

1. Begriff der Warenzeichen. Das Wesen der Warenzeichen besteht darin, daß die Waren eines bestimmten Geschäftsbetriebes gekennzeichnet werden sollen, damit sie durch die Anwesenheit dieses Zeichens von anderen Waren gleicher Art unterschieden werden können. Man kann hierzu ein Wort oder figürliche Darstellungen (Bilder, Zeichnungen u. dgl.) oder eine Verbindung beider wählen. Der Geschäftsinhaber ist nicht zu der Benutzung von Zeichen für seine Waren gezwungen, er kann vielmehr seine Waren auch ohne derartige Kennzeichen vertreiben. Es ist vollkommen frei gestellt, ob man ein Wort oder eine bildliche Darstellung nehmen will. In der kosmetischen Industrie überwiegen wie allgemein in der chemischen Industrie die Wortzeichen, doch kann man hier keine allgemeine Regel aufstellen, welche Klasse von Zeichen man wählen soll, vielmehr hängt dies von der Warenart ab, die man vertreiben will, im wesentlichen also von wirtschaftlichen, geschäftlichen Erwägungen.

Bei Worten geht man häufig von irgendeiner Beschaffenheit oder Bestimmung

der Ware aus und bildet im Anschluß hieraus ein neues Wort, z. B. Blendol von blendend abgeleitet. Inwieweit die Beziehung zu Eigenschaften oder Zwecken der Waren zulässig ist, siehe bei Beschaffenheitsangabe. In der chemischen und kosmetischen Industrie geht man häufig von lateinischen oder griechischen Worten aus, die man bisweilen irgendwie umbildet. Mit Vorliebe nimmt man Worte, die eine entfernte, phantasievolle Anspielung auf die Wirkung der Ware hat, z. B. Föhn für Haartrockenapparate, abgeleitet von dem warmen Winde Föhn. Das Zeichen braucht nicht neu zu sein, es kann vielmehr bekannt sein. Daher sind irgendwelche bekannte Worte oder Bilder zulässig, z. B. Titel aktueller Theaterstücke, Romane, Götternamen aus der Mythologie, Nachbildungen bekannter Bildwerke u. dgl. Auch Namen bekannter geschichtlicher Persönlichkeiten sind bisweilen gebräuchlich, z. B. Ninon de l'Enclos, Maintenon. Lebende Personen können gegen die Eintragung ihrer Namen gegen ihren Willen gerichtliche Schritte ergreifen.

Verse, Sätze mit irgendwelcher Bedeutung können Warenzeichen bilden, z. B. „Es ist erreicht“.

Gebräuchlich sind Worte, die aus den Anfangsbuchstaben von Firmen oder Namen gebildet sind, z. B. Empe, abgeleitet aus Max Pech (= M. P.), Mitropa von Mitteleuropäischer Gesellschaft gebildet.

Worte, die gar keine Bedeutung haben, nennt man Phantasieworte.

Eine besondere Art von Warenzeichen sind die sogenannten Defensivzeichen. Es sind dies Zeichen, die man nicht tatsächlich im Verkehr benutzen will, aber eintragen läßt, um die Benutzung durch andere Mitbewerber zu verhindern, z. B. „Otol“, „Otal“ u. dgl. um das Zeichen „Odol“ möglichst zu schützen, ebenso aus gleicher Absicht „Eau d'ol“ oder Seifix, Seifax, Seifux. Die Defensivzeichen genießen nach der neueren Rechtsprechung einen geringeren Schutz als die gewöhnlichen Warenzeichen, deren Benutzung ernstlich beabsichtigt ist.

2. Erlangung des Schutzes. Ein Warenzeichen genießt gegen Benutzung von anderer Seite erst dann Schutz, wenn es in die Warenzeichenrolle, welche bei der Warenzeichenabteilung des Reichspatentamtes geführt wird. Mit der Anmeldung ist eine Gebühr von 30 M. zu zahlen, von welcher bei Unterbleibung der Eintragung 20 M. zurückerstattet werden (§ 2). Die Anmeldung wird auf Eintragungsfähigkeit namentlich hinsichtlich der Art des Zeichens und der Zulässigkeit des Warenverzeichnisses geprüft. Mit Bezug hierauf ist die Prüfung objektiv, d. h. ein an und für sich unzulässiges Warenzeichen oder ein Warenverzeichnis dürfen nicht eingetragen werden. Außerdem erfolgt eine Nachforschung nach verwechslungsfähigen Zeichen, die bereits für gleichartige Waren eingetragen sind. Die Entscheidung über die Eintragung beim Vorliegen entgegenstehender (kollidierender) geschützter älterer Warenzeichen erfolgt nur bei Eingang eines Widerspruches. Unterbleibt der Widerspruch, so muß die Eintragung stattfinden, auch wenn das gleiche Zeichen für unstreitig gleichartige, sogar völlig identische Waren bereits eingetragen ist. Die Prüfung erfolgt zunächst durch die Anmeldeabteilung (im Kriege durch die Prüfungsstelle) gegen deren Entscheidung unter Zahlung einer Gebühr von 20 M. die Beschwerde zulässig ist.

3. Betrieb und Waren. Die Eintragung eines Warenzeichens erfolgt für die Waren eines Betriebes (§ 1). Die Eintragung ist daher nur für die Personen zulässig, welche einen Betrieb besitzen. Es ist allerdings nicht notwendig, daß der Betrieb bereits zur Zeit der Anmeldung oder Eintragung bereits besteht, vielmehr genügt es, wenn die Eröffnung beabsichtigt ist. Allerdings muß dann die Absicht, einen Betrieb für die betreffenden Waren zu eröffnen, ernstlich bestehen, die in ferner Zukunft liegende Möglichkeit genügt nicht. Ein Arzt kann kein Waren-

zeichen anmelden, weil er keinen Geschäftsbetrieb besitzt. Dagegen kann ein nichtselbständiger Chemiker ein Warenzeichen anmelden, wenn er die ernstliche Absicht hat, einen Geschäftsbetrieb zu errichten. Ein Hochschullehrer kann kein Warenzeichen anmelden, wenn er nicht beabsichtigt, eine Fabrik oder dgl. für sich zu gründen. Falls ein Geschäftsbetrieb besteht, kann gegen die Eintragung nicht geltend gemacht werden, daß nicht die Absicht der Benutzung des Zeichens besteht.

Die Eintragung eines Warenzeichens erfolgt nur mit Bezug auf bestimmte Waren, welche die Waren des Betriebes, d. h. zu diesem tatsächlich sachlich gehörende, sein müssen. Es ist daher zu prüfen, ob die Waren, für welche das Zeichen nach dem mit der Anmeldung eingereichten Warenverzeichnis bestimmt ist, nach ihrer Art auch wirklich die Waren des Betriebes sind. Eine chemische Fabrik kann ein Zeichen für kosmetische Präparate anmelden, wenn anzunehmen ist, daß die betreffenden Waren geführt werden sollen. Dagegen kann die Eintragung für kosmetische Gegenstände wie Kämme, Bürsten, Handpflegeapparate nur dann stattfinden, wenn der tatsächliche Nachweis des Vertriebes derartiger Waren geführt wird oder die Herstellung und der Verkauf glaubhaft erscheint. Die Firmeneintragung im Handelsregister, die Anzeige in Adreßbüchern, die Vorlage von Warenkatalogen u. dgl. sind hier maßgebend. Die Eintragung von Warenzeichen für Hilfsgegenstände, z. B. Flaschen, Verpackungen u. dgl., ist nicht zulässig, falls nicht dargetan ist, daß die betreffenden Waren für sich selbständig geführt werden (Patentamt 22. Mai 1911, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, S. 175 u. 197).

Die Art des Warenverzeichnisses hängt von dem Geschäftsbetriebe des Anmelders ab. Man kann das Warenverzeichnis nach allgemeinen Gruppen aufstellen, aber auch eine Spezialisierung vornehmen.

a) Beispiel eines Warenverzeichnisses nach Gruppen. Geschäftsbetrieb: Chemische Fabrik, Seifenfabrikation, Nahrungsmittelfabrikation, Großhandel, Import, Export. Waren (Klasse 34), Seifen, Wasch- und Bleichmittel, Parfümerien, kosmetische Mittel, ätherische Öle, Stärke, Stärkepräparate, Farbzusätze zur Wäsche, Fleckenentfernungsmittel, Rostschutzmittel, Putz- und Poliermittel, Schleifmittel, Soda, Bimssteinpräparate, Chlor und Chlorpräparate.

(Kl. 2) Arzneimittel, chemische Produkte für hygienische und medizinische Zwecke, pharmazeutische Präparate, Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel für Lebensmittel, Glycerin und Glycerinpräparate. (Kl. 6) Chemische Produkte für industrielle Zwecke, Borax. (Kl. 11) Farben, Wäschetinte. (Kl. 13) Lacke, Harze, Wichse, Lederputz- und Lederkonservierungsmittel, Appreturmittel, Bohnermasse. (Kl. 16c). Brunnen- und Badesalze. (Kl. 20b) Wachs, Paraffin, Ceresin, Stearin, technische Öle und Fette, Schmiermittel; c) Kerzen. (Kl. 26b) Speiseöle und -fette; e) Diätetische Nahrungsmittel. (Kl. 36) Zündhölzer.

b) Beispiel eines Warenverzeichnisses nach speziellen Waren.

1. Kosmetische Produkte. Parfüms in fester Form. Kosmetische und ätherische Öle und Extrakte, Eau de Cologne, chemische Produkte für hygienische Zwecke, pastöse Seife, Seifenpulver, Seifensand, Wasch- und Bleichmittel, Stärke und Stärkepräparate, Spirituosen, Zahnpulver, Zahnwasser, Zahnpasta, Puder aller Art, Schminken, Pomaden, Haaröle, Haarwaschpulver, Toilettenwasser, Frisiercreme, Rasiercreme, Bartwischse, Bartlack, Bartwasser, Mundpillen, Wäschemittel aus Seifen, Soda und Stärke, Nagelpflegemittel, Riechmittel, Räucher- und Luftreinigungsmittel, Fleckenentfernungsmittel, Mund- und Zahnreinigungsmittel, Badezusätze, Schuhcreme, Zerstäuber, Sachets, Arzneimittel, chemische Produkte für medizinische und hygienische Zwecke, pharmazeutische Drogen und Präparate.

Pflaster, Verbandstoffe, Tier- und Pflanzenvertilgungsmittel, Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel für Lebensmittel.

2. Toiletteartikel. Bartbinden, Bartwasser, Bartklammern, Bartwischse, Bartcreme, Haarwasser, Haartrockenapparate, Haarschmuck, Haarbrennlampen, Haarbrennscheren, Haarschneidemaschinen, Haarschneidescheren, Haarnadeln, Haarbinder, Haarunterlagen, Haarwickel, Haarkräuser, Haarkräuselwasser, Haarnetze, Haarketten, Haarzöpfe und Perücken, Streichriemen, Abziehsteine, Rasiermesser, Rasierhobel, Rasierpinsel, Kämme, Bürsten, Präservativs, Sicherheits-ovale, Spiegel, Seife, Seifendosen, Seifenpulver, Gummiwaren für hygienische Zwecke, Parfümerien, Schönheitsmittel, Pomade, Mund- und Zahnwasser.

c) Beispiel eines Warenverzeichnisses für eine spezielle Ware mit verschiedenen Untergruppen.

1. Rohglyzerin, raffiniertes Glyzerin, destilliertes Glyzerin; Glyzerin für Parfümerien und kosmetische Zwecke; Glyzerin für medizinische Zwecke; Glyzerin für technische Zwecke; Glyzerinpräparate; Glyzerin für Sprengstoffe; Nitroglyzerin.

2. Zahnreinigungsmittel, und zwar: Zahnpasta, Zahnpulver, Zahn- und Mundwasser, Zahntinktur und Zahnelixier.

Für die Zulassung einer Ware im Warenverzeichnis ist die verkehrsübliche Auffassung maßgebend, nicht allein der technologische Begriff oder eine entfernte Beziehung zum Geschäftsbetriebe. Leder und Felle sind daher nicht Waren für ein Geschäft kosmetischer Gegenstände, obgleich viele derartiger Waren aus Leder u. dgl. hergestellt werden. Wenn dargetan werden soll, daß es sich tatsächlich um Waren für kosmetische Zwecke handelt, z. B. Katzenfelle, die gegen Reißen benutzt werden, macht man einen Hinweis hierauf.

4. Ausgeschlossene Zeichen. (§ 4) Von der Eintragung ausgeschlossen sind: a) Freizeichen, d. h. Zeichen, welche sich bisher bereits im freien Gebrauch mehrerer Gewerbetreibenden befunden haben, z. B. Äskulapstab für pharmazeutische Gegenstände.

b) Zeichen, welche ausschließlich in Zahlen bestehen, sowohl Ziffern, wie deren Benennungen, auch wenn die Zahlen willkürlich gewählt sind, z. B. 4711.

c) Zeichen, welche ausschließlich aus Buchstaben bestehen, die keinen lautlichen Zusammenklang bilden, z. B. „bk“. Eintragbar ist die wörtliche Benennung der Buchstaben wie „Omega“, „Delta“ und die aus den Buchstaben neugebildeten Worte, auch wenn die Beziehung zu den Buchstaben noch ersichtlich ist, z. B. Erte, Agfa. Zulässig sind sowohl Zahlen wie Buchstaben in besonderer figürlicher Anordnung oder Ausgestaltung, z. B. besondere Monogramme, Buchstaben in Form eines Rebus, wie IXL (= excell), B. L. & C. (weil als Firmenbezeichnung erkennbar, also nicht ausschließlich Buchstaben), nicht B. u. W., T. T., da als Firmenabkürzung nicht ohne weiteres erkennbar (Patentamt 13. Dezember 1905, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1906, S. 11).

d) Wörter, die Angaben über Art, Zeit, Ort der Herstellung, Beschaffenheit, Bestimmung, Preis, Mengen-, Gewichtsverhältnisse der Ware enthalten. Die Unzulässigkeit der Eintragung besteht dann, wenn die Angabe nach der verkehrsüblichen Auffassung ohne weiteres erkennbar ist. Worte, welche nur Beziehungen zu der Ware ausdrücken, sind schutzfähig, doch dürfen dieselben nicht direkte, der Verkehrssprache notwendige Angaben enthalten. Geringe Abänderungen können die Eintragung begründen, doch darf die Abänderung, wenn auch veraltet, nicht in ähnlichem Sinne dem Sprachschätze angehören. „Deutsch“ nicht schutzfähig (Patentamt 24. Dezember 1908, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1909, S. 34). Die Phantasie kann sich auf die Form beschränken. Hopfentropfen für Bier eintragbar (Patentamt 29. Januar 1910, Blatt für Patent-,

Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 141). Eine Bestimmungsangabe liegt nur dann vor, wenn eine durch die Natur der Ware gegebene Beziehung zwischen dieser und dem im Zeichen angegebenen Personenkreis oder Verwendungsgebiet besteht, nicht wenn die angegebene Zweckbestimmung nur scheinbar ist (Patentamt 17. März 1906, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1906, S. 206). Die geläufigen Wörter einer fremden Kultursprache sind als beschreibende Angaben dem Weltverkehr unentbehrlich den entsprechenden deutschen Wörtern gleichzustellen (Patentamt 22. Mai 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1909, S. 314). Maßgebend sind für die Beurteilung die Sprachregeln, doch ist die Eintragbarkeit ausgeschlossen, wenn die ungebundene Verkehrsauffassung die Beschaffenheitsangabe erkennt (Patentamt 16. Mai 1907, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1907, S. 165). Bei Ausdrücken aus einer fremden Sprache ist zu prüfen, ob ein Bedürfnis vorliegt, dieselbe der deutschen Sprache gleichzustellen. Eintragungsfähig: „Leukos“ für Rechenapparate, obgleich neugriechisch „weiß, glänzend“ (Patentamt 25. Mai 1904, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1904, S. 398). Maßgebend für die Beurteilung sind die Nähe der Beziehung zu den Waren, die Bevölkerungskreise, für die sie bestimmt, die Länder für die Ausfuhr, die Verbreitung der Sprache, die Bekanntschaft mit der Sprache im deutschen Verkehr, die Handelsbeziehungen des Deutschen Reichs zu den Ländern. Bindende Regeln, welche fremden Sprachen dem Deutschen gleichzustellen sind, können nicht aufgestellt werden.

Mehrdeutige Wörter sind in der Regel abzuweisen, wenn sie auch nur in einer Bedeutung beschreibend sind (Patentamt 11. Januar 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 166). Esperanto ist nicht wie eine moderne Kultursprache zu bewerten (Patentamt 27. Februar 1911, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 10, S. 260). Auch neugebildete fremdsprachliche Wörter können Beschaffenheitsangabe sein (Reichsgericht 11. März 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, S. 18, Patentamt 1. November 1911, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, S. 19, 31. August 1912, ebda. 1912, S. 231). Geographische Bezeichnungen sind nur dann eintragbar, wenn keine Beziehung zur Ware, auch nicht hinsichtlich des Rohstoffes besteht. Latinisierte Länder- und Städtenamen sind dann nicht schutzfähig, wenn das Wort gleichzeitig einer lebenden Sprache angehört. Mineralquellennamen sind einzutragen, wenn sie keine Ortsangabe darstellen oder an dem Orte nur eine Quelle besteht. Beschaffenheitsangaben sind dann eintragungsfähig, wenn sie mit einem Namen, Firma oder dgl. so verbunden sind, daß hierdurch die Individualität der Bezeichnung geschaffen ist. Nicht eintragungsfähig:

Bestimmungsangabe: „Arzt“ für chirurgische Instrumente, „Bürodiener“ und „Hausdiener“ für Seifenwaren, „Exhibition“ für Schreibmaschinen.

Beschaffenheitsangabe: „Natur“ für Pflaster, Verbandstoffe, Bandagen (Patentamt 17. Mai 1907, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1907, S. 165). „Doppelglanz“ für Wichse (Patentamt 27. Mai 1907, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1907, S. 198).

„Neverripup“ für Präservativs (trotzdem „to rip up“ korrekt nur als Transitivum gebräuchlich). (Patentamt 16. Mai 1907, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1907, S. 165).

„Best by test“, obgleich nicht korrekt die Angabe „Das Beste zufolge Versuch“ enthaltend (Patentamt 4. Dezember 1908, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1909, S. 33).

„Sorpresa“ für Seifen, spanisch = Überraschung, für Seifen und Parfümerien (Patentamt 8. Oktober 1908, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1909, S. 18), da Spanisch verbreitete Verkehrssprache und für die Waren Handelsverkehr besteht.

„Piccolo“ = klein; ist dem deutschen Verkehr bekannt und nicht eintragbar, wo eine verhältnismäßige Kleinheit für die Ware oder deren Aufmachung in Betracht kommt, Ledercreme in kleinen Dosen (Patentamt 2. Dezember 1908, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1909, S. 18).

„Vera“ = echt, obgleich auch weiblicher Vorname. „Lance Parfum“ für einen Riechstoff in Spritzflaschen (Reichsgericht 11. März 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, S. 18).

„Radium“ für Seifen, Parfümerien, kosmetische Artikel, da in medizinischen und chemischen Kreisen die Möglichkeit einer therapeutischen Verwendung als bekannt angenommen werden konnte (Patentamt 8. Juni 1909, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 8, S. 314).

„Emanoskop“ für Meßapparate der Radioaktivität, chemische Produkte, Seife, weil der gegebene Name, also Beschaffenheitsangabe (Patentamt 1. November 1911).

„Lucullus“ für Eßwaren (Patentamt 5. November 1910, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 10, S. 195).

„Rhombus“ und „Rhombos“ für Spielwaren, weil damit in allgemein verständlicher Form gesagt ist, daß die bezeichneten Waren rhombische Gestalt besitzen (Patentamt 5. Dezember 1910, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 10, S. 260).

„Titanotherapie“ für medizinisch-pharmazeutische Präparate, weil gegenüber dem zweifellos als Beschaffenheitsangabe anzusprechenden Worte Titantherapie keine phantasievolle Neubildung (Patentamt 30. Dezember 1911, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, S. 151).

„Medio“ für verschiedene Waren, weil kein frei gebildetes Phantasiewort, sondern ein allen romanischen Sprachen angehöriges, gebräuchliches Eigenschaftswort (Patentamt 2. April 1912, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, S. 264).

„Emanatorium“ für Apparate und Institut zur Radiumbehandlung, weil ohne jede charakteristische Eigenart gebildeter Ausdruck für die Kennzeichnung eines solchen Instituts, den Regeln der Fachsprache entsprechend gebildet (Patentamt 31. August 1912, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, S. 231).

„Vierradkuppler“ für Drahtseilbahnen, da es als sachliche Bezeichnung für bestimmte Einrichtungen passen würde (Patentamt 11. März 1913, Markenschutz Bd. 2, S. 422).

„Metallatom“ ist für Vorrichtungen zum Verspritzen von fastigen, flüssigen und pulverförmigen Stoffen, sowie hiermit hergestellten Gegenständen keine Beschaffenheitsangabe. Es kommt zwar zum Ausdruck, daß es sich um die Verarbeitung von kleinen Metallteilen handelt. Von einer direkten Beschaffenheitsangabe kann keine Rede sein, weil Metallatome im wissenschaftlichen Sinne dieses Wortes sich nicht herstellen und verarbeiten lassen. Für die Zerkleinerung und die durch sie gewonnenen Teilchen ist im deutschen Verkehr ein sich an das Wort „Atom“ anlehnendes Wort nicht gebräuchlich. Das Wort Metallatom, das unstreitig plastisch wirkt, erscheint der technischen und wissenschaftlichen Sprache nicht als die gegebenen Bezeichnungen für das Zerkleinerungs- und Spritzverfahren. Es handelt sich um eine gewisse Gedanken- und Wortkombination, die sich auf den lebendigen Sprachgebrauch nicht ohne weiteres stützen kann und ein gewisses Maß von Phantasie erfordert (Patentamt 28. November 1913, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1914, S. 51).

Schutzzfähig: „Thalysia“ für Nahrungsmittel, Genußmittel, Bekleidungsstücke, obgleich Vegetarismus als Thalysianismus bezeichnet wird, da Thalysia selbst keine bestimmte Lehre oder ihre Anhänger bezeichnet (Patentamt 29. April 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, S. 292).

„Mosaik“ für Tabakfabrikate, da für die Fabrikate nicht in Frage und Mosaikbilder für Zigarrenschachteln und -kisten nicht üblich, also hier nur Phantasiewort (Patentamt 13. Mai 1912, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, S. 204).

„Krebsfett“ für Wiche und Lederfett, da Krebsbestandteile für die Herstellung nicht in Betracht kommen, die Bezeichnung also nicht freigehalten werden muß, auch als Beschaffenheitsangabe nicht ernstlich in Frage kommen (Patentamt 23. November 1910, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 10, S. 168).

„Goldgulden“, weil veraltete, im Verkehr nicht mehr übliche Münzbezeichnung (Patentamt 25. April 1910, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 9, S. 397). „Viktoria“ (Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1901, S. 174). „Favorite“ (ebda. 1903, S. 151), weil willkürlich gewählte Ausdrücke zur Empfehlung.

„Bella Donna“ für Tabakfabrikate, obgleich die Tollkirsche (Belladonna) Bestandteil von Asthmazigaretten ist (Patentamt 29. April 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 40).

„Mia“, da es in bezug auf Waren nicht als „mein“ anzusehen ist, obgleich „mia bona“ versagt war (Patentamt 14. Mai 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 41).

„Ahí! esta la salud“, „Da ist das Heil“ für Malzkaffee keine ernsthafte Beschaffenheitsangabe, sondern nur reklamehafte Anpreisung (Patentamt 8. Mai 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 422).

„Crystal“ für durchsichtige Gummiwaren. Es bedarf noch einer Gedankenoperation, um den Zusammenhang zwischen Gummiwaren und Kristall zu erkennen. In solchen Fällen kann man aber einem Worte nicht die Bedeutung einer ernsthafte, dem allgemeinen Verkehr unentbehrlichen Beschaffenheitsangabe zusprechen, vielmehr überwiegt das immerhin Phantasievolle ein Wort zu einer im allgemeinen ganz andere Eigenschaften aufweisenden Ware in Beziehung zu bringen (Patentamt 15. März 1912, 24. Februar 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 362).

„Literaria“ für Papier und Papierwaren, Druckerei-Erzeugnisse, bedruckte und unbedruckte Films, Kinematographen und Sprechmaschinen, da das Wort die Beschaffenheit nur mittels einer weiteren Gedankenoperation erkennen läßt (Patentamt 7. Juni 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 587).

e) Zeichen, welche in- oder ausländische Staatswappen oder Wappen eines inländischen Ortes, eines inländischen Gemeinde- oder weiteren Kommunalverbandes enthalten.

f) Ärgerniserregende Darstellungen, z. B. in sittlicher oder religiöser Hinsicht, zulässig religiöse Hinweise für Nachlichte.

Das Ärgernis muß sich auf das Zeichen beziehen, dagegen ist nicht zu prüfen, ob und inwiefern etwa durch die Ausübung der mit der Eintragung des Warenzeichens dem Inhaber erwachsenden ausschließlichen Befugnisse dem Strafgesetze zuwidergehandelt werden könnte. Präservativs und konzeptionshindernde Mittel sind nicht vom Warenzeichenschutz ausgeschlossen. Das Zeichen ist sogar zulässig, wenn es die Bezeichnung „Präservativ“ enthält. Worte, die sich lediglich als eine Bezeichnung der Ware darstellen, werden bei denen, die die Ware verlangen, kein Ärgernis erregen (Patentamt 7. Februar 1908, 2. Juli 1915, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 15, S. 248).

„d'Annunzios Abfuhrmittel“ als Ärgernis erregende Darstellung ist nicht eintragungsfähig (Patentamt 31. März 1916, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 15, S. 348).

Auch politische Anspielungen können Ärgernis erregen, sowohl innerpolitische wie auf das Ausland sich beziehende. Während des Krieges wurden Anspielungen auf die Gegner im allgemeinen nicht eingetragen.

Die Entscheidung über die Erregung von Ärgernis bezieht sich nicht darauf, ob die Darstellung etwa einer polizeilichen Beanstandung unterliegen könnte, sondern ob sie sich ihrem Inhalte nach zur Aufnahme in die mit Rechtswirkungen bekleidete öffentliche Zeichenrolle eignet. Nicht nur unsittliche, schamlose oder unanständige Zeichen sind von der Eintragung ausgeschlossen, sondern auch Abbildungen, die sich von solchen Ausschreitungen fernhalten, vielleicht sogar als Abbildungen in Witzblättern Beifall finden, die aber mit dem rechtlichen Charakter des ernsthaften Zeichenverkehrs nicht vereinbar sein würden. Auch die Auffassung des Auslandes ist zu beachten (Patentamt 10. November 1915, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 15, S. 347).

g) Angaben, die ersichtlich den tatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen und die Gefahr einer Täuschung begründen.

„Mahlter Goldkorn aus französischem Kognak und reinem Kornbranntwein“, weil nach Branntweinsteuergesetz 1. 10. 1909 § 107 als Kornbranntwein nur ausschließlich aus Roggen usw. hergestellter Branntwein feilgehalten werden darf (Patentamt 24. September 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, S. 46).

Bei Surrogaten führen Angaben, die vom Verkehr auf die echten Waren bezogen werden, irre, gleichgültig, ob die Hinweise in Worten oder Bildern bestehen. Für Margarine kann die Bezeichnung „Kuhkopf mit dem Kleeblatt“ nicht eingetragen werden (Patentamt 3. Juli 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1909, S. 315).

Der Umstand, daß ein Wort genügend phantasievoll gebildet ist, um nicht als Beschaffenheits- usw. -angabe zu gelten, schließt nicht aus, daß es Unzutreffendes angibt und irreführt (Patentamt 16. Februar 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 203). „Portevin“ ist für einen nicht aus dem portugiesischen Bezirk des Douro stammenden Wein täuschend.

Diplombezeichnungen usw. von Winkelausstellungen sind täuschend (Patentamt 15. Oktober 1907, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 203). „Ponyac“ als verwechselbar mit Kognak darf nach § 18 Abs. 1 Weingesetz 7. 4. 1909 nicht für Branntwein schlechthin eingetragen werden (Patentamt 23. März 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 264).

5. Verwechslungsfähige Zeichen. Zeichen, die mit älteren Eintragungen für gleichartige Waren verwechslungsfähig sind, dürfen auf Widerspruch des älteren Anmelders nicht eingetragen werden. Verwechslungsfähigkeit besteht bei gleicher oder ähnlicher Gestalt und ähnlichem Klang. Maßgebend ist die Auffassung des durchschnittlich gebildeten Abnehmers, wobei davon auszugehen ist, daß die beiden Zeichen nicht nebeneinander vorliegen, sondern nur die Erinnerung ohne die Möglichkeit des tatsächlichen Vergleiches besteht. Maßgebend ist der Gesamteindruck auf den eiligen Käufer (Reichsgericht 21. Juni 1910, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 10, S. 153).

Der Gesamteindruck wird nicht lediglich durch das Gesamtbild hervorgerufen. Von einem solchen kann nur dort die Rede sein, wo ausschließlich ein als Bildzeichen

zusammengesetztes Zeichen vorliegt. Da diese zu demselben Sinne sprechen, kann hier auch ein einheitlicher Sinneseindruck zustande kommen. Das Wortzeichen aber erregt zwar als schriftliche Darstellung zunächst ebenfalls den Gesichtssinn, diese Empfindung setzt sich jedoch sofort in eine Gehörsempfindung um und löst schließlich nur als Klang die mit ihm verbundenen besonderen Vorstellungen und Begriffe aus. Eine einheitliche Erinnerungsvorstellung pflegt deshalb bei einem aus Wort und Bild zusammengesetzten Zeichen im allgemeinen wenigstens dann nicht vorhanden zu sein, wenn Bild und Wort verschiedene Begriffe wiedergeben, so daß die durch den einen Sinn vermittelte Vorstellung auch nicht durch die Vorstellung, die der andere Sinn vermittelt, in der Erinnerung ersetzt werden kann. Vielmehr wird der Gesamteindruck eines solchen zusammengesetzten Zeichens immer auch ein aus Gesichts- und Gehörseindrücken zusammengesetzter sein. Das hat aber zur notwendigen Folge, daß der einzelne durch verschiedene Sinne wahrgenommene Bestandteil des Zeichens auch in der Erinnerung in seiner Verschiedenheit festgehalten wird, so daß er trotz der Zusammenfügung zu einem gemeinsamen Zeichen doch leichter eine gewisse Selbständigkeit und seine eigene ursprüngliche Bezeichnungskraft bewahrt. Behält aber bei der Herübernahme eines charakteristischen Teils aus einem Warenzeichen in ein anderes dieser Teil seine selbständige Bedeutung, so bleibt auch noch die Gefahr einer Verwechslung bestehen (Reichsgericht 14. November 1911, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, S. 37).

Bei Familiennamen reicht eine Zutat zum Namen, die Verschiedenheit der Vornamen oder ihrer Anfangsbuchstaben aus, nicht aber, wenn der Name für den deutschen Verkehr ungewöhnlich, also ausländisch ist (Patentamt 7. Oktober 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 139). Vornamen stimmen nicht mit jeder von ihnen abgeleiteten Namensform überein, sondern nur mit solchen, die als Kosenamen im Verkehr mit der Hauptform gleichgestellt werden (Patentamt 23. Februar 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1909, S. 122): Katharina mit Käthi nicht verwechslungsfähig. Fürst Metternich und Graf Wolff Metternich für Tabakfabrikate sind verwechslungsfähig (Patentamt 25. Mai 1910), aber nicht Ferry Graf Metternich und Graf Wolff Metternich (Patentamt 20. August 1910, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 10, S. 71). Im ersten Falle weiß das Publikum nichts von dem Stande des Staatsmannes, im zweiten bestehen geschäftliche Beziehungen des Anmelders zum Namen, es liegen also nicht frei gewählte Phantasiebezeichnungen vor.

Nicht verwechslungsfähig „Stabsarzt Dr. Fischer“ mit „Dr. med. Fischers Haarwurzel-Nahrung“, da der Titel „Stabsarzt“ in Warenzeichen ungewöhnlich und daher unterscheidende Bedeutung hat (Patentamt 15. Mai 1912, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 137).

Geringe Unterschiede schließen im allgemeinen die Verwechslungsgefahr nicht aus, wohl aber dann, wenn die Art der Waren an sich komplizierte Warenzeichen ausschließen. In diesem Falle ist der Verkehr durch die Verhältnisse veranlaßt, schon verhältnismäßig geringen Unterschieden eine erhebliche Bedeutung beizumessen. Ein einziger Ring für Flaschen usw. ist gegen ein Zeichen mit zwei ineinanderliegenden Ringen eintragbar (Patentamt 4. Februar 1911, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, S. 320).

Von Bedeutung ist die erkennbare Ableitung der Zeichen. Worte, die aus phonetisch ausgeschriebenen Buchstabenverbindungen bestehen, stimmen auch bei Gleichheit der Vokale und der Zahl der Silben nur dann überein, wenn ein besonderer die Ähnlichkeit begründender Umstand hinzutritt. Die Silbenzahl ist nicht ausschlaggebend. Es ist davon auszugehen, daß Buchstaben im allgemeinen auch von den zeichenrechtlich unerfahrenen meisten Käufern auseinandergehalten

und unterschieden werden können. We-Be und El-Be sind nicht verwechslungsfähig (Patentamt 4. September 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, S. 127), dagegen Eka und EMMKAh, ELKA und ELSA, ELKA und EMKA (Patentamt 27. Oktober 1911, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, S. 323), weil hier die Voraussetzung entfällt, es handle sich um die schriftliche Wiedergabe des Lautes, der beim Aussprechen von Buchstaben entsteht.

Die Verwechselbarkeit beruht weniger auf generellen Grundsätzen als auf den jeweils vorhandenen tatsächlichen Umständen. „Issolin“ und „Islugin“ sind verwechslungsfähig. Die Wörter sind infolge der Gleichheit der Silbenzahl, der Anfangssilben „Is“ mit scharfem S-Laute und der Endungen „in“ einander überaus ähnlich, die unbetonten Mittelsilben treten zu wenig hervor und können um so weniger unterscheidend wirken, als „o“ dialektisch vielfach dumpf ausgesprochen wird und dann fast wie „u“ klingt und als beide Mittelsilben, wenn auch an verschiedenen Stellen, ein „l“ aufweisen (Patentamt 6. Februar 1912, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1912, S. 34).

Verwechslungsgefahr zwischen Wortzeichen („Silicar“ und „Silicarborund“) besteht, wenn sie nach dem Eindruck, den sie als Ganzes auf das Auge oder das Ohr machen, übereinstimmen. Die Verschiedenheit des bei der Wortbildung beabsichtigten, aber für die beteiligten Verkehrskreise nicht allgemein verständlichen Sinnes ist ohne Bedeutung. „Silicar“ mit „Silicarborund“ verwechslungsfähig (Reichsgericht 8. Juni 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 144).

Verwechslungsfähig: „Kautschukat“ mit „Kautschukin“ und Kautschnukfluat“, da bei ersterem die unterscheidende Silbe aus nur zwei Buchstaben besteht, bei letzterem die Endsilben übereinstimmen (Patentamt 16. Januar 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 164). „Benzoclarin“ mit „Benzoborin“, wegen klanglicher und namentlich figürlicher Ähnlichkeit im Gesamteindrucke (Patentamt 9. Oktober 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 165).

„Stanges Teersavon“ mit „Teeraron“, „Pixavon“. Letzteres ist offensichtlich aus „Pix“ (Pech, Teer) und „Savon“ (Seife) zusammengesetzt, wonach der Sprachkundige die Bedeutung Teerseife ableitet, so daß begriffliche Übereinstimmung mit dem als Teerseife zu verstehenden „Teersavon“ vorliegt. Es besteht auch einigermaßen Ähnlichkeit in figürlicher und klanglicher Gesamtwirkung (Patentamt 20. Dezember 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 166).

„Mulsion“ mit „Siccomulsion“, nicht mit „Lecimulsin“. Aus einem freien Stammwort gebildete Phantasiewörter stimmen untereinander überein, wenn sie in der Art der Abwandlung sich ähneln, dagegen fehlt die Ähnlichkeit bei verschiedenartiger Ableitung aus dem freien Worte. Mulsion ist durch Fortlassung des Anfangsbuchstabens, Lecimulsin durch dieselbe Verkürzung im Anfang und die gleichzeitige Fortlassung des o in der Endsilbe von Emulsion gebildet (Patentamt 7. Juni 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 265).

„Sanodentin“ mit „Dentisano“, Wörter, die aus den gleichen Silben oder Buchstaben bestehen, können auch dann übereinstimmen, wenn diese Bestandteile gegeneinander versetzt erscheinen (Patentamt 27. November 1909, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1910, S. 20).

„Senola“ mit „Senora“, da gleiche Vokalfolge und gleicher Auslaut besteht und die Worte in der für ihr Gesamtgepräge besonders wichtigen Anfangssilbe identisch sind (Patentamt 31. Mai 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 41).

„Sully“ und „Bully“, da der für den deutschen Verkehr fremdartig anmutende und daher auffallende Teil das Wort und Klangbild beherrscht, so daß die Anfangsbuchstaben neben ihm zurücktreten (Patentamt 13. September 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 122).

„Bizet“ und „Bezet“. Bei der großen äußeren Ähnlichkeit der Zeichen ist die Verschiedenheit der Bedeutung (Komponist, bzw. Mittagszeitung) nicht genügend, auch nicht allgemein bekannt, um die Verwechslungsgefahr auszuschließen (Patentamt 30. Januar 1914, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 333).

„Tango“ und „Tago“, selbst wenn die Bedeutung von Tango allgemein bekannt sein sollte (Patentamt 18. November 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 334).

„Pyramidon“ und „Primadon“. Die Klangwirkung ist die gleiche, das Publikum wird einen Unterschied nicht erkennen (Landgericht I, Berlin 12. Juli 1914, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 85).

Nicht verwechslungsfähig: „Waku“ mit „Vaculus“, „Vacutor“ für Staubsauger. Infolge der Anlehnung der Wörter an die Beschaffenheitsangabe „Vacuum“ ist eine Verwechslung nur wegen der Gemeinsamkeit der Silben „Vacu“ (Waku) nicht anzunehmen (Patentamt 20. September 1912, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 64).

„Carmol“ und „Carnoliquid“ (Patentamt 27. Juni 1912, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 587).

„Ruboid“ und „Duroid“. Beim Vergleich derartiger aus einer geringen Zahl kurzer Silben zusammengesetzter Worte muß der Verkehr naturgemäß unwillkürlich den zwischen den einzelnen Silben bestehenden klanglichen und figürlichen Unterschieden erhebliche Bedeutung beimessen. Dies wird zweifellos rücksichtlich der Anfänge „Dur“ und „Rub“ der beiden Wörter der Fall sein, zumal die Endungen „oid“ sich vielfach in Wortbildungen finden. „Rub“ und „Dur“ weichen figürlich und klanglich erheblich voneinander ab und lösen bei zahlreichen Abnehmern durchaus verschiedene Vorstellungen aus, indem erstere auf eine besondere Farbe (rot), letztere auf Härte und Dauerhaftigkeit hinweisen (Patentamt 15. April 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 588).

„Phenola“ und „Phenosan“. Bei Zeichen, die von gemeinsamem Stamm abgeleitet sind, genügen schon geringere Unterschiede, um die Zeichen unterscheidbar zu machen. Es besteht verschiedene Klangfarbe, weil Worte mit der Endung „san“ erfahrungsmäßig auf der letzten Silbe betont werden, während bei Worten mit der Endung „la“ der Ton auf der letzten Silbe ruht (Patentamt 5. Juli 1915, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 15, S. 34).

„Recordin“ und „Biocordin“ für Arzneimittel. Für das Wort und Klangbild ist meist in erster Linie der Wortanfang maßgebend, während die übrigen Teile gegen diesen mehr oder weniger zurücktreten. Die Gleichheit der späteren Silben begründet nicht die Verwechslungsfähigkeit, wenn die Anfangsilben sich genügend klanglich und figürlich voneinander unterscheiden (Patentamt 26. Februar 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 422).

„Senola“ mit „Phenola“ und „Menhola“ für Tabak, wegen der Verschiedenheit der Anfangsbuchstaben und mangels jeder begrifflichen Berührung (Patentamt 31. Mai 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 41).

„Biokolansikat“ und „Bicolade“, da Bios bzw. Bio für pharmazeutische Zeichen häufig ist, weshalb der Verkehr daran gewöhnt ist, den zu „Bio“ gemachten Zusätzen erhöhte Beachtung zu schenken. Die Anlehnung an die verschiedenen Waren — Schokolade und Kolanuß — erleichtert die Unterscheidung (Patentamt 8. Oktober 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 13, S. 122).

„Globin“ und „Klomin“ trotz gewisser klanglicher Ähnlichkeit, da beim Vorliegen zahlreicher Zeichen für die Waren Lederputz- und Konservierungsmittel vom Publikum erhöhte Aufmerksamkeit erwartet werden kann (Patentamt 15. Oktober 1914, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 407).

6. Gleichartigkeit. Selbst übereinstimmenden Zeichen ist beim Vorliegen eines Widerspruches nur dann die Eintragung zu versagen, wenn sie nach den Warenverzeichnissen für gleichartige Waren bestimmt sind. Gleichartigkeit ist anzunehmen, wenn die Waren trotz innerlicher Verschiedenheit äußere Ähnlichkeit besitzen, für gleiche Zwecke bestimmt sind, in gleichen Betriebsstätten hergestellt und in gleichen Geschäftsstellen vertrieben werden. Die Gleichheit der Abnehmer kommt gleichfalls in Betracht. Die Frage der Gleichartigkeit läuft darauf hinaus, ob nach den gewerblichen und kaufmännischen Verhältnissen bei Vorhandensein des gleichen Zeichens die Abstammung aus dem gleichen Betriebe abgeleitet werden kann. Die tatsächlichen Verhältnisse kommen bei der Entscheidung in Betracht. Aus diesem Grunde kann bisweilen die Gleichartigkeit selbst dann angenommen werden, wenn man sie im allgemeinen nach den üblichen Verhältnissen verneinen muß. Für eine große chemische Fabrik werden kosmetische Präparate nicht als gleichartig mit Bürsten und Kämmen anzusehen sein, während bei einem Vertriebe kosmetischer Gegenstände die Gleichartigkeit angenommen werden kann. Der jeweilige Geschäftsbetrieb und die tatsächliche Führung der in Betracht kommenden Artikel ist von Einfluß. Die Gleichartigkeit ist nicht nach abstrakten technologischen Gesichtspunkten zu entscheiden, sondern nach dem Charakter der Geschäftsbetriebe (Patentamt 16. September 1914, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 311).

Gleichartig: Käse und diätetische Präparate, da zu Käse auch der in neuerer Zeit auf den Markt kommende Yoghurt-Käse gehört, der zu diätetischen Präparaten

zu zählen ist (Patentamt 23. Oktober 1914, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 162).

Korsetts mit Leibwäsche, gewirkten und gestrickten Unterkleidern (Patentamt 18. November 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 334).

Mehl und Backpulver, Puddingpulver, Kindermehle, da letztere ebenso zur Herstellung verschiedenartiger Speisen verwendet, in denselben Betriebsstätten (Mehlhandlungen) verkauft und von demselben Personenkreis (Hausfrauen und Dienstmädchen) gekauft werden (Patentamt 4. Juli 1912, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 105).

Nicht gleichartig: Diätetisches, hygienisches und Malzbier mit diätetischen Präparaten (Patentamt 16. September 1914, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 311).

Malzschokolade und Malzkakao mit Biskuitgebäck (Patentamt 25. Februar 1915, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 312).

Kakaobutter mit Kakao. Obgleich Kakaobutter ein Nebenprodukt der Kakao-fabrikation ist, steht sie doch nach Beschaffenheit, Vertriebsstätten, Verwendungszweck, Abnehmerkreis Kakao so fern, daß der Verkehr auch bei verwechselbarem Zeichen die Waren nicht auf dieselbe geschäftliche Ursprungsstätte zurückführen würden (Patentamt 24. Februar 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 531).

Mineralöl mit Schuhcreme. Schuhcreme wird nicht aus Mineralölen hergestellt, da diese das Leder angreifen würden, auch nicht in gleichen Fabriken erzeugt und nicht an gleichen Stellen gehandelt. Die Waren sind auch nicht äußerlich zu verwechseln (Patentamt 14. März 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 532).

Schleifmittel mit Metallpolituren, wegen technischer Verschiedenheit (Patentamt 31. Mai 1913, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 12, S. 671).

Alkoholfreies Bier mit Fruchtextrakten und Gelees (Patentamt 1. Dezember 1915, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 15, S. 348).

Brauereierzeugnisse, namentlich Bier, mit Spirituosen (Reichsgericht 13. März 1914, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 44).

7. Ausstattungsschutz. Unabhängig von dem Schutze des eingetragenen Warenzeichens besteht ein Schutz für diejenige Ausstattung, die innerhalb beteiligter Verkehrskreise als Kennzeichen gleichartiger Waren gilt. Diese anerkannte Ausstattung darf nicht ohne Genehmigung des Berechtigten zum Zwecke der Täuschung benutzt werden (Warenzeichengesetz § 15). Der Schutz tritt ohne Eintragung ein, es handelt sich immer um nicht eingetragene und vielleicht überhaupt nicht eintragbare Dinge.

Ausstattung kann alles sein, was zur Verzierung, Schmückung, Bezeichnung der Ware dient, während technische Formen zur Erzielung technischer Wirkung nicht unter den Begriff fallen und auch nicht durch § 15 Warenzeichengesetz geschützt werden können (Reichsgericht 24. März 1903, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1903, S. 286). Dagegen kann der Schutz sich auf die technischen Elemente insoweit erstrecken, als die charakteristische Besonderheit nicht durch die Verwertung des technischen Elementes, dem sie an sich dient, bedingt ist, wenn also daneben eine besondere Ausgestaltung in Form, Größe, Farbe eingetreten ist (Reichsgericht 2. Juni 1908, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1908, S. 277). Die Durchlochung der Dr. Diehl-Stiefel dient z. B. zur Herbeiführung einer erhöhten Ventilation. Die besondere Form der Ventilationslöcher und ihre Anordnung kann Ausstattung sein (Reichsgericht 17. November 1914, Markenschutz und Wettbewerb, Bd. 14, S. 393).

Bedingung für die Gewährung des Schutzes, der im Prozesse vor den ordentlichen Gerichten zu verlangen ist, besteht in der Anerkennung der Ausstattung als Kennzeichen durch beteiligte Verkehrskreise.

Literatur.

Deutschland allgemein, Osterrieth, Lehrbuch des gewerblichen Rechtsschutzes. Patentwesen Deutschland, Kommentare von Seligsohn, Isay, Kent, Taschenausgaben von Robolski u. Lutter.

Darstellungen: Damme, Das deutsche Patentrecht. Ephraim, Deutsches Patentrecht für Chemiker.

Gebrauchsmuster: Außer Seligsohn u. Isay besondere Kommentare von Robolski, Wertheimer, Cantor.

Warenzeichen Deutschland: Seligsohn, Magnus-Freund, Rhenius, Kent.

Zeitschriften: Gewerblicher Rechtsschutz u. Urheberrecht, Markenschutz u. Wettbewerb, Mitteilungen vom Verbands deutscher Patentanwälte, Zeitschrift für Industrierecht.

Weltwirtschaft und Statistik.

Von R. Leuteritz-Miltitz bei Leipzig.

Die weltwirtschaftliche Bedeutung der Schönheitsmittel wird im allgemeinen nicht nur von Laien bei weitem unterschätzt, sondern auch gar manchem von den mitten in Handel und Gewerbe Stehenden ist noch nie der Gedanke gekommen, daß Schönheitsmittel und ihre Erzeugung, sowie ihr Vertrieb großes Gewicht in der Volkswirtschaft aller Länder der Erde haben könnten. Bei dieser Unterschätzung trägt man der Tatsache keine Rechnung, daß gerade Schönheitsmittel und die Grundstoffe dazu schon im grauesten Altertum eine ausschlaggebende Rolle gespielt haben, daß sie schon außerordentlich wichtig waren, als an Weltwirtschaft im eigentlichen Sinne noch nicht zu denken war, daß sie mit unter den allerersten Tauschgütern gewesen sind, die das Zustandekommen jener Urfänge des Wirtschaftslebens ermöglicht haben, ja daß gerade sie in den Zeiten der Entstehung und ersten Entwicklung von Gewerbe und Handel sicher im Verhältnis zu der sonstigen Erzeugung und Verwertung von Tauschgütern eine geradezu überragende Bedeutung gehabt haben müssen.

Man hat geglaubt die Wiege der Menschheit im südlichen Asien suchen zu müssen, und aus Asien sind auch zweifellos die ersten Mittel der Schönheitspflege gekommen. Die Urmenschen werden natürlich kaum an solche Mittel gedacht haben, aber schon bei den ersten Zusammenschlüssen zu Gemeinwesen, also zu Beginn der Selbsthaftigkeit, wird die Anregung erfolgt sein, zunächst einmal Duftstoffe zu verwenden, hervorgerufen dadurch, daß man an wohlriechenden Blumen und Blüten Gefallen gefunden hatte, sich damit schmückte und dann darnach trachtete, dem Duft dieser so schnell vergänglichen Kinder der Natur auf irgendeine Weise Dauer zu verleihen. Noch heute können wir etwas Ähnliches bei unberührt gebliebenen wilden Völkern beobachten, wo kein Zweifel besteht, daß sie aus sich selbst heraus zu solchen Bräuchen gekommen sind, nicht erst infolge von Anregungen, die sie von außerhalb empfangen haben könnten.

Duftstoffe sind also wohl die allerersten Schönheitsmittel gewesen, angewendet zu dem Zweck sich einander angenehm zu machen, wozu anfangs die duftenden Blumen und Blüten gedient hatten. Dies ist in südlichen Gegenden leicht verständlich, wo die strahlende Sonne die Haut zu größerer Tätigkeit anregt, die zu stärkeren Ausdünstungen führt, als es bei uns der Fall ist, und deren Geruch sich bei engerem Zusammenleben gar bald unliebsam fühlbar machen mußte. Daher ist wohl auch das Einfetten (Salben) des ganzen Körpers in heißen Gegenden so allgemein üblich, wodurch Haut und Haar nicht nur geruchlich günstig beeinflußt, sondern auch weich, geschmeidig und glänzend gemacht werden. Neben der Wir-

kung auf die Nase wird also gleichzeitig eine solche auf das Auge erzielt, die dann wohl dazu geführt haben mag, solche Mittel anzuwenden, die hauptsächlich gerade auf eine Verschönerung des Körpers für den Anblick abzielten und bei denen der Wohlgeruch erst in zweiter Linie kam, wie Puder und Schminken. Je weiter sich die Menschheit entwickelte, um so mehr entwickelten sich auch die Mittel der Schönheitspflege und um so zahlreicher wurden sie. Die Auswahl wuchs besonders durch Austausch mit Erzeugnissen anderer Gebiete, anderer Länder, anderer Erdteile.

Aus solchen verhältnismäßig fortgeschritteneren, aber für uns immer noch sehr weit zurückliegenden Zeiten berichtet uns z. B. die Bibel an schier unzähligen Stellen. Es sei nur erinnert an den „Gesalbten“ (hebr. Maschiach, aram. Messias, griech. Christos), womit ein durch feierliche Salbung geweihter Priester, Prophet oder König gemeint war. Aus der Bibel und auch aus anderen Quellen geht hervor, daß die Religion außerordentlich befruchtend auf die Entwicklung der Erzeugung von Wohlgerüchen gewirkt hat, spielen sie doch u. a. in der katholischen Kirche noch jetzt eine große Rolle (Weihrauch). Und waren es nicht Weihrauch und Myrrhe, die sozusagen als dem Golde gleichwertig dem Christuskinde von den Weisen aus dem Morgenlande als Angebinde dargebracht wurden? Ferner gehört hierher auch das Einbalsamieren der Toten bei den Ägyptern, Assyriern und Persern, das man vielleicht als Schönheits- oder Körperpflege über den Tod hinaus bezeichnen könnte. Überhaupt verbrauchten die Ägypter Riesenmengen von Räucherwerk und sonstigen Wohlgerüchen bei all den zahlreichen Festlichkeiten zu Ehren ihrer Götter, und der reichliche Gebrauch von wohlriechenden Ölen und Fetten zur Pflege der Haut war allgemein.

Die Inder und Chinesen haben auch von jeher Wohlgerüchen und sonstigen Mitteln der Schönheitspflege besondere Aufmerksamkeit gezollt, und noch heute gilt dort das Besprengen mit Rosenwasser als ein Zeichen der Freundschaft.

Aber alle Völker der Vergangenheit und der Gegenwart werden weit in den Schatten gestellt durch die alten Griechen und Römer, die auf diesem Gebiete geradezu verschwenderisch waren. Schon bei jenen kann man in einem gewissen Sinne von weltwirtschaftlicher Bedeutung der Riechstoffe sprechen, sagt uns doch Apollonius, daß Rosenöl aus Pharsalus (Stadt in Thessalien), Neapel und Kapua, Safran aus Sizilien und Rhodos, Weinblätterextrakt aus Zypern und andere, ähnliche Erzeugnisse aus Ägypten, Phönizien usw. kamen. Diese Griechen gingen sogar so weit, fast für jeden Körperteil einen besonderen Wohlgeruch, eine besondere Salbe oder ein besonderes Öl zu verwenden. Man liest in der Geschichte, daß ihre Kämpfer sich die Glieder mit wohlriechenden Salben und Ölen einfetteten, welche Erzeugnisse Griechenlands, ganz besonders Athens, sich weit über die Landesgrenzen hinaus eines ausgezeichneten Rufes erfreuten.

Die Römer überboten die Griechen noch in der Verwendung, ja man kann wohl sagen Verschwendung, von Salben, Ölen und Duftstoffen, wozu sie die Bestandteile aus Indien, Arabien, Ägypten und Gallien bezogen, ungerechnet die reiche Auswahl, die ihnen das eigene Land bot. Da sie all diese Schönheitsmittel in uns kaum glaublich erscheinenden Mengen verbrauchten, in ihren Bädern, denen ein besonderes Salbzimmer (unctuarium) angeschlossen war, in ihren Zimmern, in ihren Betten, in ihrer Wäsche und Kleidung, so kann man sich einen Begriff davon machen, was für Werte die Einfuhr und die Zubereitung dieser mannigfachen Erzeugnisse dargestellt haben müssen, auch wenn uns keine Statistik darüber zur Verfügung steht. Sie färbten sich das Haar, ihre Frauen malten sich die Augenbrauen, röteten sich die Wangen mit Karmin u. a. m.

Aber auch in der Gegenwart stellen die Ein- und Ausfuhr von Schönheitsmitteln und den Rohstoffen dazu nicht zu unterschätzende Werte dar, und ihre

Zubereitung sowie ihr Vertrieb bieten Hunderttausenden von Menschen lohnende Beschäftigung. Es ist für viele auch nicht nur eine Beschäftigung schlechthin, die ein jeder verrichten könnte, sondern die Bereitung setzt umfassende Kenntnisse in Chemie und Heilkunde, reiche Erfahrung und guten Geschmack voraus: man kann sie geradezu als Vereinigung einer Kunst und einer Wissenschaft bezeichnen. Einer näheren Begründung dieser Behauptung bedarf es nicht an dieser Stelle, es sei hier nur auf die anderen Abschnitte hingewiesen.

Es gibt wohl kaum ein zweites Gebiet, wo die Beziehungen aller Länder der Erde ohne irgendwelche Ausnahme so ineinander griffen, so innig miteinander verwoben wären, wie auf dem der Schönheitspflege. Diese Beziehungen sind nicht nur dergestalt, daß die einen Gebiete (besonders die tropischen) den anderen (insbesondere West- und Mitteleuropa einerseits und den Vereinigten Staaten von Nordamerika andererseits) Rohstoffe liefern und dafür Fertigerzeugnisse von ihnen beziehen, sondern auch sie stellen manches Mittel der Schönheitspflege selbst her, wenn allerdings auch meist nur für den eigenen Bedarf, während die anderen wiederum an ihre Bezugsquellen von Rohstoffen nicht nur Fertigwaren absetzen, sondern dazu mancherlei selbst erzeugte Rohstoffe, und außerdem auch unter sich sowohl Rohstoffe als Fertigwaren austauschen.

Ganz besonders wichtig sind unter diesen Herstellern im eigentlichen Sinne: England für Seifen und Frankreich für Wohlgerüche, Puder, Schminken und ähnliche Erzeugnisse zur verfeinerten Schönheitspflege, aber auf beiden Gebieten spielen Deutschland, Holland, Belgien, Österreich und Italien eine bedeutende Rolle, wie auch die nordischen Reiche und selbst Spanien nicht zu unterschätzen sind. In der „neuen“ Welt haben es die Vereinigten Staaten von Nordamerika zu bedeutender Leistungsfähigkeit gebracht. „Sunlight soap“ aus England, „Extraits triples“ aus Frankreich und Kölnisches Wasser und Odol aus Deutschland sind selbst an den entlegensten Punkten des Erdballs bekannt. Diese Länder, und allen voran Deutschland, lieferten aber der ganzen Welt auch fette und ätherische Öle, gewonnen aus von Übersee eingeführten Rohstoffen, die sie dank ihren mustergültigen Einrichtungen, trotz der schwer ins Gewicht fallenden Verteuerung durch die Seefrachten und trotz höherer Arbeitslöhne doch vorteilhafter herzustellen in der Lage waren, als die Gebiete, die jene Ausgangsstoffe hervorgebracht hatten. So war es wenigstens vor dem großen Kriege, und es wird sich erst Jahre nach Friedensschluß mit einiger Sicherheit beurteilen lassen, inwieweit sich die Verhältnisse mit Aussicht auf Dauer geändert haben.

Pflanzen-, Tier- und Mineralreich steuern die Bestandteile der Schönheitsmittel bei, manche gleich verwendungsfertig, andere erst nach oft langwieriger und verwickelter Umarbeitung brauchbar, und sie sind so zahlreich, daß nur die wichtigsten im Rahmen dieses Abschnittes berücksichtigt werden können. Die bei weiten meisten an Zahl und Menge kommen vom Auslande, vorzugsweise von Übersee, wie wir während des Krieges mit Schmerzen gewahr geworden sind, und zwar nehmen die festen Fette und die fetten Öle den ersten Platz ein, da sie nicht nur die Grundlage bilden für Seifen, Haaröle, Pomaden, Pasten usw., sondern auch bei der Gewinnung von natürlichen Blütenölen (besonders in Südfrankreich) eine große Rolle spielen.

Das Behennußöl kommt aus Martinique, Guadeloupe, Ägypten und Indien, Baumwollsaatöl (Rückstände, sog. „soap stock“) aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Klauenfett aus Brasilien, Kokosnußöl aus Zeylon, Java, Japan, z. T. auch schon aus den deutschen Kolonien, Palmöl von der Westküste Afrikas (u. a. auch aus Kamerun), Paraffin aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Rizinusöl aus Ostindien, Schweinefett aus den Vereinigten Staaten von Nord-

amerika, Talg aus Australien und Südamerika, Vaseline, Walrat und Walratöl wieder aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

In Europa werden Glyzerin von Deutschland, Frankreich, England und Österreich-Ungarn, Mandel- und Olivenöl von Italien, Frankreich und Spanien, Rizinusöl von Italien und Talg von Rußland (z. T. aus Sibirien stammend) geliefert. Wollfett (Lanolin) erzeugen die meisten Länder für ihren eigenen Bedarf. Ferner beziehen die großen Ölmühlen, die besonders in Harburg und Marseille ihren Sitz haben, Riesenmengen von Erdnüssen aus Brasilien und Peru, Kopra aus Zeylon, Java und den deutschen Südseeinseln, Leinsaat aus Argentinien, Palmkerne aus Westafrika, Sesam aus Ostindien, der Levante und Afrika, um die entsprechenden Öle daraus zu gewinnen. Auch Großbritannien und Italien beteiligen sich daran. Kakaobutter wird hauptsächlich in Deutschland und Holland erzeugt, aus Kakaobohnen, deren Ursprungsländer Ecuador, Kolumbien, Venezuela, Französisch-, Holländisch- und Britisch-Guyana, Brasilien, Mexiko und auch Kamerun sind.

An zweiter Stelle kommen die ätherischen Öle und Bestandteile daraus, die zu ihrer Herstellung erforderlichen Rohstoffe, sowie diejenigen Erzeugnisse des Pflanzen- und Tierreichs (Drogen), die unmittelbar oder in Form weingeistiger Auszüge zur Bereitung von Schönheitsmitteln herangezogen werden. So werden eingeführt, um nur die wichtigsten herauszugreifen

I. Ätherische Öle, a) überseeische: Bayöl von den westindischen Inseln, Eukalyptusöl aus Australien, Geraniumöl aus Algerien und von Réunion, Gingergrasöl aus Ostindien, Kampferöl aus China und Japan, Kanangaöl von Java, Kassiaöl aus China, Krauseminzöl aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Lemongrasöl aus Ostindien, Linaloeöl aus Cayenne und Mexiko, Palmarosaöl aus Ostindien, Patschuliöl von den Straits Settlements und Niederländisch-Indien, Petitgrainöl aus Paraguay, Pfefferminzöl aus Japan und den Vereinigten Staaten von Nordamerika, die auch Sassafras-, Terpentin- und Wintergrünöl liefern, Ylang-Ylangöl von den Philippinen, Zedernholzöl aus Florida, Zimtöl aus Zeylon und Zitronellöl ebendaher und von Java; außerdem Menthol aus Japan und, erst neuerdings, Thymol (ebenso wie Sandelholzöl) aus Ostindien.

b) europäische: Bergamottöl (nebst Mandarin-, Pomeranzen- und Zitronenöl, die aber im wesentlichen zur Bereitung von Nahrungs- und Genußmitteln verwendet werden) aus Italien, Fenchelöl aus Österreich, Fichtennadelöle aus Österreich, Rußland (Sibirien) und der Schweiz, Lavendelöl und Neroliöl aus Frankreich und Spanien, Rosenöl aus Bulgarien und der Türkei, Rosmarinöl aus Dalmatien und, nebst Spiek- und Thymianöl, aus Spanien und Frankreich. Außerdem kommt Pfefferminzöl auch aus Italien und, allerdings nur in beschränkten Mengen, aus Frankreich und Großbritannien.

Es erübrigt sich, anschließend hieran, die in Europa, besonders Deutschland, Frankreich und Großbritannien aus überseeischen Rohstoffen gewonnenen ätherischen Öle aufzuführen, da sie sich aus der nachfolgenden Liste der Drogen von selbst ergeben.

II. Drogen des Pflanzenreichs, a) Wurzeln: Kostus- und Kurkumawurzeln aus Ostindien, Vetiverwurzeln ebendaher, aber auch von Réunion und — ausnahmsweise ein europäisches Erzeugnis — Veilchen(Iris-)wurzeln aus Italien.

b) Hölzer: Guajakholz von den westindischen Inseln, Linaloeholz aus Cayenne und Mexiko, Sandelholz aus Ostindien, Niederländisch-Indien und von den australischen Inseln, Zedernholz aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

c) Rinden: Kaskarilla (dieses Wort bedeutet „kleine Rinde“) von den Bahama-inseln, Zimtrinde von Zeylon und den Seychellen.

d) Blätter: Bayblätter von Puerto Rico, Patschuliblätter von den Straits Settlements und von Java.

e) Blüten: Nelken von Sansibar und Pemba, ferner — aus Europa — Lavendel-, Orangen- und Rosenblüten aus Südfrankreich.

f) Früchte oder Samen: Ajowansamen aus Ostindien, Moschuskörner aus Westindien und von Java, Muskatnüsse (ebenso die sog. Muskatblüte) aus Niederländisch-Indien, Tonkabohnen aus Brasilien, Britisch- und Holländisch-Guyana, Vanille aus Mexiko, Westindien und von Mauritius, Madagaskar, Réunion, Java usw.

g) Harze: Benzoe aus Siam und Niederländisch-Indien, Kolophonium aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Myrrhe, Olibanum (Weihrauch) und Opoponax aus Somaliland, Arabien und Persien, Perubalsam aus San Salvador, Styrax aus Kleinasien und Tolubalsam aus Brasilien.

III. Drogen des Tierreichs: Ambra aus Surinam, sowie von Java und Madagaskar (je nachdem wo sie aufgefischt wird), Kastoreum aus Kanada und Sibirien, Koschenille aus Honduras und Mexiko, Moschus aus China und Sibirien, Zibet aus Abessinien.

An dritter Stelle erscheinen die von Jahr zu Jahr wichtiger werdenden künstlichen Riechstoffe, in denen ja gerade Europa so außerordentlich leistungsfähig ist, ja man kann sagen den Weltmarkt beherrscht: man denke nur an die lange Reihe der künstlichen Blütenöle, an Benzaldehyd, Heliotropin, Kumarin, Nerolin, Vanillin und an die Fülle anderer Stoffe von nicht geringerer Bedeutung. Zu ihrer Herstellung sind wiederum eine Menge chemischer Erzeugnisse erforderlich, teils als Ausgangsstoffe, teils als Hilfsmittel, von denen als Beispiele nur die verschiedenen Alkohole, Benzin, Benzoesäure (aus Toluol), Benzol, Essigsäure, Naphthol, Salizylsäure und Toluol einerseits, Braunstein, Chromsalze, Natrium, Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure andererseits genannt seien.

Damit ist aber die Auswahl der Rohstoffe zu Schönheitsmitteln noch lange nicht erschöpft, sondern es gehören ferner dazu eine ganze Menge anderer, die sich nicht unter die vorhergehenden Gruppen einreihen lassen, wie: Ätzkali, Ätznatron, Baryt, Bimsstein, Bleiweiß, Honig, Karbolsäure, kohlenaurer Kalk, Lampenruß, Leim, Schlemmkreide, Schwefel, Stärke, Steinöl, Speckstein, Tannin, Teerfarben, Zinkoxyd, Zinnober u. a. m.

Schon diese kurze und bei weitem nicht erschöpfende Übersicht zeigt, wie alle Länder der Erde, vom höchsten Norden bis zum fernsten Süden, auf dem Gebiete der Erzeugung von Schönheitsmitteln in Beziehungen zueinander treten. Greifen wir nun einige der wichtigsten heraus, um zu sehen inwieweit dieser Industriezweig nebst den damit zusammenhängenden Handel ausschlaggebend für sie ist! Dabei sind statistische Angaben das beste Hilfsmittel der Veranschaulichung. Leider stehen sie nur recht lückenhaft zur Verfügung, je nachdem in den verschiedenen Ländern die Einfuhr und die Ausfuhr der in Frage kommenden Rohstoffe mit unter Drogen oder andere Gruppen im allgemeinen, die von Seifen, Parfüm und sonstigen Schönheitsmitteln mit unter die Erzeugnisse der chemischen Industrie eingereiht werden. Dabei ist bei ein und derselben Ware im Ausfuhrlande oft ein ganz anderer Gesichtspunkt maßgebend als im Einfuhrlande, so daß es recht schwer ist zuverlässige Zahlen herauszuschälen. Außerdem ist ganz besonders bei den festen Fetten, fetten Ölen und Harzen zu berücksichtigen, daß der größte Teil zu den verschiedensten anderen Zwecken verwendet wird; Ähnliches gilt auch für die Drogen und ätherischen Öle.

Zunächst sollen, den Erdteilen nach, die wichtigsten derjenigen Länder behandelt werden, die entweder vorwiegend Rohstoffquellen oder Einfuhrländer von fertigen Schönheitsmitteln sind, so daß sich von selbst ergibt, daß die Haupt-

erzeuger der Fertigwaren, also die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Großbritannien, Frankreich und Deutschland den Schluß bilden. In der Hauptsache ist Wert darauf gelegt worden, Angaben für 1913 und noch früher liegender Jahre vor dem Kriege zu bringen, notfalls nur für diese, da während der Kriegszeit Verschiebungen eingetreten sind, die sicher nicht von Dauer sein werden, so daß die entsprechenden Zahlen kein zutreffendes Bild für die Stellung der einzelnen Länder in der Weltwirtschaft geben würden. Nur in einigen Fällen sind neuere Zahlen mit angeführt, gerade um die Wirkungen des Krieges zu veranschaulichen.

Um Vergleiche zu erleichtern, sind oft die Gesamtzahlen für Anbauflächen, Gewichte und Werte (diese zum Friedenskurs) in die in Deutschland üblichen Einheiten umgerechnet worden; dabei sind große Mengen auf Tonnen (t, zu je 1000 kg), große Werte auf volle Tausende abgerundet.

Afrika.

Abessinien. Obwohl dieses Land für die Weltwirtschaft im allgemeinen noch keine große Rolle spielt, liefert es doch einen, wenn auch jeweils nur in kleinsten Mengen verwendeten, so doch sehr wichtigen Bestandteil zahlreicher Parfüme: Zibet. Die Ausfuhr soll den Wert von rund M. 300 000.— jährlich haben; anscheinend geht sie zum großen Teil über Ägypten.

Ägypten. Als Bezugsquelle kommt es nur für Baumwollsamens, Behennußöl und Zibet (s. Abessinien) in Frage. Genaue Zahlen für Ein- und Ausfuhr stehen nicht zur Verfügung, da Drogen unter Kolonialwaren, Öle unter Spirituosen und Getränken, Parfümerien unter chemischen Erzeugnissen aufgeführt werden. Hinsichtlich der Einfuhr sei erwähnt, daß man die von Feinseifen 1912 auf rund M. 330 000.— schätzte. Die Bezüge von Parfümerien sollen 1911/12 allein aus Brit.-Indien M. 120 000.— betragen haben. Die Ausfuhr von Baumwollsamens hat in den Jahren 1906/10 einen Wert von jährlich etwa 50 Millionen Mark im Durchschnitt erreicht und ist zu über $\frac{2}{3}$ nach Großbritannien gegangen.

Algerien kommt hauptsächlich als Bezugsquelle für Geraniumöl in Frage, wovon alljährlich im Durchschnitt 40 000 kg ausgeführt werden. Die folgenden Zahlen zeigen, welche Schwankungen vorkommen:

| Ausfuhr 1906 | 1911 | 1913 |
|--------------|-----------|-----------|
| 54 600 kg | 28 500 kg | 38 400 kg |

Sie bewirken zum Teil das Steigen und Fallen der Preise, während andererseits wiederum sie durch die Preisbewegungen bedingt sind: bei hohem Wert des Öls = Vergrößerung der Anbaufläche, bei tiefem Preisstand = Verminderung der Anbaufläche. Im Jahre 1914 waren über 1600 ha mit Geranium bepflanzt. Berücksichtigt man, daß der Preis für 1 kg Geraniumöl z. B. 1909 etwa M. 18.50, dagegen 1912 etwa M. 72.— betrug, so ergibt sich, daß die Durchschnittszufuhr von 40 000 kg von $\frac{3}{4}$ bis nahe an 3 Millionen Mark wert sein kann.

Algerien ist aber auch ein ausgezeichnete Kunde des Mutterlandes, bezog es doch 1914 für Fr. 10 156 000.—, 1915 für Fr. 9 381 000.— Parfümerien und Seifen aus Frankreich.

Britisch-Südafrika ist keine eigentliche Bezugsquelle für Rohstoffe, die das hier behandelte Gebiet betreffen, und auch von einer Ausfuhr von Fertigwaren kann kaum gesprochen werden. Es besteht zwar eine bedeutende Erzeugung von Seifen und Kerzen, aber sie ist nur auf den Eigenbedarf gerichtet. Man hat ihren Wert für 1915/16 auf etwa 35 $\frac{1}{2}$ Millionen Mark geschätzt, während die Einfuhr derselben Warengruppe nur knapp 2 Millionen Mark ausmachte.

| Einfuhr | 1911 | 1912 | 1913 |
|------------------------------------|----------|----------|----------|
| Parfümerien und Schönheitsmittel . | £ 68 339 | £ 79 879 | £ 89 835 |
| Feinseife | „ 42 484 | „ 42 090 | „ 35 103 |
| Ätherische Öle | „ 22 322 | „ 19 206 | „ 23 107 |

Deutsch-Südwestafrika ist als Rohstoffquelle noch nicht in Erscheinung getreten, obwohl Anbauversuche von Pfefferminze anscheinend ein zufriedenstellendes Ergebnis zeitigt haben. Die Einfuhr von Seife betrug 1911 rund M. 300 000.—, wovon auf Deutschland M. 233 000.—, auf Brit.-Südafrika M. 32 000.— und auf Großbritannien M. 18 000.— entfielen.

Madagaskar. Die Ausfuhr von Gewürznelken soll 1911 etwa M. 200 000.—, 1912 gegen M. 320 000.— wert gewesen sein und die Anbaufläche damals gegen 966 ha mit 400 000 Bäumen betragen haben. Nach Gewicht betrug die ausgeführte Menge 1911 = 130 t, 1912 = 210 t. In der Zwischenzeit werden sich diese Zahlen sicher bedeutend erhöht haben. Außerdem werden Vanille, Erdnüsse und Kopra ausgeführt. Manchmal kommt auch Ambra daher. Da auf der Insel eine ganze Reihe von „Citrus“-Arten wild vorkommt, so ist anzunehmen, daß sich die Blüten oder Früchte mancher davon auf ätherisches Öl verarbeiten lassen, das in absehbarer Zeit mit in die Reihe der Rohstoffe zu Schönheitsmitteln treten könnte.

Réunion ragt besonders hervor durch seine Erzeugung von Geranium-, Vetiver- und Ylang-Ylangöl; auch die Ausfuhr von Vanille ist nicht zu unterschätzen, denn sie beträgt von 40—70 t jährlich. Rechnet man für Geraniumöl nur einen Wert von M. 25,— kg (manchmal beträgt er mehr als das Doppelte) und legt man den Jahresdurchschnitt von 1905/14 mit 45 000 kg zugrunde, so ergibt sich schon, wie wichtig allein diese Einnahmequelle für die Insel ist. Der Wert des Ylang-Ylangöls soll in den Jahren 1907/11 durchschnittlich Fr. 500 000,— betragen haben.

| Ausfuhr | 1911 | 1912 | 1913 | 1914 |
|--------------------------|-----------|-----------|-------------------------|-------------------------|
| Geraniumöl | 45 238 kg | 43 138 kg | 43 000 kg ¹⁾ | 70 000 kg ¹⁾ |
| Vetiveröl | 975 „ | 1 421 „ | 1 891 „ | 1 250 „ ¹⁾ |
| Ylang-Ylang-Öl | 1 225 „ | ? | 1 890 „ ¹⁾ | 2 000 „ ¹⁾ |

Sansibar und Pemba sind die ausschlaggebenden Versorger der ganzen Welt mit Gewürznelken. Die bebaute Fläche wird gegenwärtig mit 24 000 ha, die Zahl der tragfähigen Bäume mit 5½ Millionen nicht zu hoch geschätzt sein. Die kleinste Ernte war 1912/13 mit rund 4 750 000 engl. Pfund (= rund 2155 t), davon 1 250 000 auf Sansibar und 3 500 000 auf Pemba, die größte 1911/12 mit rund 28 000 000 engl. Pfund (= rund 12 700 t), davon 8 000 000 auf Sansibar und 20 000 000 auf Pemba.

| Ausfuhr | 1./7. 1915—30./6. 1916 | 1./7. 1916—30./6. 1917 |
|----------------|------------------------|------------------------|
| Sansibar . . . | 4 957 000 engl. Pfund | 6 715 000 engl. Pfund |
| Pemba . . . | 22 929 000 „ „ | 9 645 000 „ „ |

Nelkenstiele, die früher fast ausschließlich nach Hamburg gingen, stellten einen Wert dar von ½—¾ Millionen Mark.

Seychellen. Die Bedeutung dieser Inseln liegt vor allem in der Ausfuhr von Zimtrinde, doch werden auch ätherische Öle und Vanille ausgeführt, sogar etwas Seife (1911 = 64 t im Werte von über M. 30 000.—), die zum Teil nach Deutsch-Ostafrika ging.

| Ausfuhr | 1913 | 1914 |
|----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Ätherische Öle . . . | rund 4000 kg = Rup. 16 482.— | rund 8000 kg = Rup. 35 325.— |
| Zimtrinde | „ 710 t = „ 53 305.— | „ 600 t = „ 44 649.— |

Im Jahre 1911 wurden 978 t Zimtrinde ausgeführt, wovon 766 t nach Hamburg gingen und 154 t nach Holland.

¹⁾ = rund.

Amerika.

Nordamerika.

Kanada. Obwohl Kanada mit noch mehr Recht als die Vereinigten Staaten ein Land der „unbegrenzten Möglichkeiten“ genannt zu werden verdient und schon jetzt eine ganz bedeutende Ausfuhr hat, liefert es doch der Industrie der Schönheitsmittel nur den einen Rohstoff Kastoreum. Dieses wird ausschließlich nach London verschifft und dort in alljährlich stattfindenden Versteigerungen verkauft. Die verfügbaren Mengen stellten sich wie folgt:

| 1911 | 1912 | 1913 |
|---------|-----------|----------|
| 1065 kg | 1 622½ kg | 1 075 kg |

Der Gesamthandel mit Schönheitsmitteln (ohne Seife) im Lande selbst wird auf jährlich rund 9 Millionen Mark geschätzt, wovon etwa $\frac{3}{5}$ durch Eigenerzeugung gedeckt werden.

Die Einfuhren für die fiskalischen Jahre, die am 31./3. 1910, 1912 und 1914 endeten, waren:

| Herkunft | 1910 | 1912 | 1914 |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|
| Vereinigte Staaten v. N.-A. | \$ 210 697 | \$ 294 734 | \$ 460 803 |
| Frankreich | „ 133 237 | „ 169 853 | „ 215 654 |
| Großbritannien | „ 39 559 | „ 62 381 | „ 78 461 |
| Deutschland | „ 6 942 | „ 16 837 | „ 28 445 |
| Andere Länder | „ 3 163 | „ 3 405 | „ 6 317 |
| An Feinseife wurde eingeführt: | | 1912 | 1914 |
| für | | \$ 350 852 | \$ 404 822 |

Nahezu $\frac{7}{8}$ davon kamen aus den Vereinigten Staaten.

Mexiko. Erzeugt werden besonders Kakaobohnen, Koschenille, Linaloeholz, Linaloeöl und Vanille. Die Erzeugung von Linaloeöl in der Gegend von Puebla soll jährlich 4—5000 kg betragen. Der Wert der Vanilleausfuhr betrug im Jahre 1911/11 etwa 2 630 000 Pesos, und im folgenden Jahr stellte sich die verschifft Menge auf rund 127 t.

| Die Einfuhr von Parfümerien erreichte | 1910 | 1911 | 1912 |
|---------------------------------------|-----------------|-----------|-----------|
| insgesamt | Pesos 698 716,— | 738 799,— | 765 103,— |
| davon aus Frankreich | „ 490 323,— | 482 699,— | 516 729,— |
| den Vereinigten Staaten | „ 114 552,— | 122 894,— | 114 765,— |
| Deutschland | „ 78 531,— | 108 988,— | 112 143,— |
| Großbritannien | „ 8 524,— | 13 935,— | 12 447,— |

An Feinseife wurde im Jahre 1912 eingeführt: insgesamt 81 t = 161 000 Pesos, davon etwa 50 t (95 000 Pesos) aus den Vereinigten Staaten, 15 t (35 000 Pesos) aus Frankreich und 12 t (20 000 Pesos) aus Deutschland.

Mittelamerika und Westindien.

Britisch-Honduras. Die Einfuhr von Parfümerien stellte 1911 einen Wert von rund 350 000 M. dar und kam zum größten Teil aus den Vereinigten Staaten (£ 7 207), Großbritannien (£ 5 352) und Frankreich (£ 3 013), während Deutschland nur mit £ 1 297 beteiligt war.

San Salvador ist die einzige Bezugsquelle für den sog. Perubalsam, der seinen Namen nur dem Umstande verdankt, daß er früher ausschließlich über den peruanischen Hafen Callao verschifft wurde.

| | | |
|--|-------------------|--------|
| Die Ausfuhr soll betragen haben: | 1909 | 1910 |
| | Goldpesos 103 681 | 81 290 |
| Von Seifen- und Kerzenstoffen wurden eingeführt: | 1909 | 1910 |
| für Goldpesos | 89 059 | 90 936 |

Westindien. Die Westindischen Inseln im allgemeinen liefern Bayblätter, Bayöl, Guajakholz, Kaskarilla, Moschuskörner, Vanille und Weingeist; im einzelnen sei folgendes erwähnt:

Dänisch-Westindien führte 1912 für etwa 75 000 M. Parfümerien und für einige 40 000 M. Seife ein.

Jamaika. Die Einfuhr von Parfümerien betrug:

| | 1911 | 1912 |
|------------------------------------|----------|----------|
| insgesamt | £ 18 887 | £ 16 851 |
| davon aus Großbritannien | „ 6 523 | „ 4 694 |
| den Vereinigten Staaten | „ 8 310 | „ 6 490 |
| Deutschland | „ 1 169 | „ 1 882 |

Frankreich kam nicht in Betracht. Feinseife wurde in verhältnismäßig geringem Umfange eingeführt, 1912 für £ 4144, zu je etwa der Hälfte aus Großbritannien und den Vereinigten Staaten.

Kuba. Die Alkoholerzeugung, die schon 1910 weit über 140 000 hl betrug, hat während des Krieges einen ungeheuren Aufschwung genommen, begünstigt durch die Riesenernten von Zuckerrohr, und die Ausfuhr nach den Ententeländern war von großer Bedeutung.

| Eingeführt wurden: | 1911 | 1912 | 1913 |
|---|------------|------------|------------|
| Parfümerien für. | \$ 517 830 | \$ 601 059 | \$ 606 000 |
| Feinseifen „ | ? | ? | „ 89 956 |
| Andere Seifen (außer Waschseife in Riegeln) | | | „ 72 559 |

Von den Parfümerien (1913 waren es 665 t) stammten $\frac{3}{4}$, von den Feinseifen $\frac{1}{2}$ und von den anderen Seifen $\frac{1}{5}$ aus Frankreich.

Südamerika.

Argentinien. Als Ausfuhrland kommt es hauptsächlich für Talg und Fett, sowie für Leinsamen in Frage; zwar führt es auch Petit-grain-Öl aus, doch stammt dieses sicher aus Paraguay (siehe das). Die Ausfuhr von Talg und Fetten belief sich in den Jahren 1907/09 im Durchschnitt auf reichlich je 208 000 t im Werte von etwa 4 550 000 Goldpesos = nahezu $18\frac{1}{2}$ Millionen Mark. Die Anbaufläche für Leinsaat wird für das Jahr 1911/12 mit 1 588 000 ha angegeben, die erzeugte Menge für 1909/10 mit 716 615 t im Werte von nahezu 53 Millionen Goldpesos = etwa 215 Millionen Mark. Im Jahre vorher soll sogar eine Menge von mehr als 1 100 000 t erreicht worden sein, doch war der Wert infolge niedrigerer Preise nicht ganz so hoch wie 1909/10. Etwa $\frac{4}{5}$ kommen zur Ausfuhr.

Im Durchschnitt sollen die Einfuhren von Parfümerien einen Wert von rund 5 Millionen Mark darstellen, wovon etwa $\frac{3}{4}$ auf Frankreich, $\frac{1}{10}$ auf Großbritannien und der Rest zu gleichen Teilen auf Deutschland einerseits und verschiedene, nicht näher bezeichnete Länder andererseits entfallen.

| Einfuhr | 1911 | 1912 |
|-----------------------------|-----------|-----------|
| Parfümerien Pesos | 1 412 771 | 1 462 695 |
| Feinseife „ | 70 553 | 91 743 |

Brasilien liefert Baumwollsaamen, Erdnüsse, Glycerin, Kakaobohnen, Klauenfett, Tolubalsam und Tonkabohnen, auch Walfischöl. Im Jahre 1912 wurden ausgeführt:

| | Baumwollsaamen | Walfischöl | Glycerin |
|-----------------------|----------------|------------|----------|
| nach Großbritannien | 33 396 t | 680 t | ? |
| Deutschland | 2 040 t | ? | 92 t |
| Frankreich | ? | ? | 297 t |

Eingeführt wurden in demselben Jahre:

| | Leinöl | Ätzsoda | Seife | Parfüm |
|----------------------------|--------------------------|--------------|--------|-------------|
| aus Großbritannien . . | 4166 t | 7676 t | 1738 t | ? |
| Deutschland . . | 404 t | 107 t | 145 t | 37 t |
| Frankreich . . . | ? | ? | ? | 436 t |
| | Parfümerien, Farben usw. | | | Seife |
| aus Frankreich für | | \$ 1 041 177 | | ? |
| Großbritannien | | „ 620 696 | | 198 953 (?) |
| Deutschland | | „ 301 905 | | 198 953 (?) |
| den Verein. Staaten . . | | „ ? | | 35 734 |

Chile. Der Wert der eingeführten Parfümerien, pharmazeutischen und chemischen Erzeugnisse betrug 1910 = Goldpesos 6 399 000, derjenige von Ölen und Fetten = Goldpesos 51 447 000. Im Jahre 1912 bezog Chile annähernd 80 t Parfüm und Haarwasser, davon aus Frankreich rund 33 t und aus Großbritannien und den Vereinigten Staaten je 18 t, 42 t Puder, 32 t Feinseifen und außerdem nahezu 114 t medizinische Seifen, zu denen die Vereinigten Staaten 65 t, Deutschland 31 t und Großbritannien 8 t beisteuerten.

Französisch-Guyana. Die Ausfuhr von Linaloeholz und -Öl bildet eine gute Einnahmequelle des Landes, sie betrug:

| | Holz | Öl |
|------|------------------------|-------------------------|
| 1909 | 265 t = Fr. 20 000 | 12 497 kg = Fr. 312 400 |
| 1910 | 262 „ (?) „ 20 000 (?) | 22 066 „ = „ 551 650 |
| 1911 | 209 „ = „ 20 000 | 46 642 „ = „ 1 075 050 |

Paraguay soll 70% der Welterzeugung von Petit-grain-Öl hervorbringen. Es gab dort im Jahre 1909 einige 30 Betriebe, die sich mit der Herstellung befaßten. Die Ausfuhr betrug 1913 insgesamt 71 322 engl. Pfund (rund 32½ t), wovon 25 743 nach Argentinien, 23 400 nach Frankreich, 8 378 nach Italien, 7 430 nach Österreich-Ungarn und 5137 nach Deutschland gingen. Da Argentinien die große Menge sicher nicht selbst verbraucht, so kommt sie zum großen Teil zur Wiederausfuhr nach den Vereinigten Staaten, Deutschland und Großbritannien. Auch Frankreich, das noch dazu Eigenerzeugung hat, wird die oben genannte Menge schwerlich allein verbraucht, sondern ebenfalls teilweise wieder eingeführt haben.

Peru liefert Erdnüsse, aber keinen Perubalsam, der nur aus San Salvador kommt (siehe das), früher jedoch über den peruanischen Hafen Callao verschifft wurde. Die Einfuhr von Parfümerien und Feinseife betrug 1912 £ 50 424, 1913 £ 43 052, wovon auf die Vereinigten Staaten £ 17 418, auf Frankreich £ 11 070, auf Großbritannien £ 6258, und auf Deutschland £ 5202, entfielen.

Uruguay. Die Einfuhr von Parfüm und Schönheitsmitteln betrug:

| | insgesamt | aus Deutschland |
|------|---------------|-----------------|
| 1909 | Pesos 138 556 | 9 078 |
| 1910 | „ 127 242 | 10 785 |
| 1911 | „ 148 642 | 13 197 |

Diejenige von Seifen stellte sich nach der Statistik des Deutschen Reichs:

| | |
|------|--|
| 1910 | auf 17,4 t im Werte von rund M. 29 000.— |
| 1911 | „ 19,1 t „ „ „ „ 35 000.— |

Sie ist deshalb so gering, weil den einheimischen Fabriken die Rohstoffe (Fett, Talg) billig zur Verfügung stehen und sie infolgedessen sehr wettbewerbsfähig sind. Etwa $\frac{7}{10}$ dieser Einfuhren stammten aus Frankreich.

Asien.

Arabien. Die „Wohlgerüche Arabiens“ sind so sprichwörtlich geworden, daß es auffallen würde, wenn gerade dieses Land in der vorliegenden Zusammenstellung fehlte. Soweit aber Europa in Frage kommt, handelt es sich nur um eine Ausfuhr wohlriechender Harze: Myrrhe, Opoponax und Weihrauch.

Britisch-Indien ist wohl dasjenige der unter britischer Oberhoheit stehenden Gebiete, aus denen das Mutterland den größten Nutzen zieht. Unter der reichen Auswahl dort erzeugter Rohstoffe kommen für Seifen und Schönheitsmittel aller Art besonders in Frage: Erdnüsse, Gingergrasöl, Kostuswurzeln, Kurkuma, Leinsaat, Lemongrasöl, Palmarosaöl, Raps, Rizinussamen und Rizinusöl, Sandelholz, Senf, Sesam, Vetiverwurzeln, und vor allem auch Ajowansaat. Diese wird, ebenso wie Sandelholz, seit der Kriegszeit im Landeselbst verarbeitet und dafür werden fertiges Thymol und Sandelholzöl ausgeführt. Thymol wurde früher ausschließlich, Sandelholzöl zum größten Teil in Deutschland hergestellt, und die Ajowan-Rückstände bildeten ein wertvolles Kraftfutter für das Milchvieh. Neuerdings ist auch die Erzeugung von Terpentinsöl und Kolophonium derart gewachsen, daß sie ernstlich mit derjenigen der Vereinigten Staaten von Nordamerika in Wettbewerb treten kann.

Für Ölsamen werden für 1908/09 folgende Anbauflächen genannt:

| | | | |
|-----------------|-----------|---------|-------------|
| Leinsamen . . . | 1 981 826 | Acker = | 800 658 ha, |
| Sesam | 4 232 568 | „ = | 1 709 957 „ |
| Raps und Senf . | 3 887 122 | „ = | 1 570 397 „ |
| Andere Ölsamen | 4 004 082 | „ = | 1 617 648 „ |

Nach Deutschland wurde geliefert:

| | 1909 | 1910 |
|---------------------|------------|---------------|
| Sesam . . .für rund | 7 Mill. M. | 15,1 Mill. M. |
| Leinsamen „ „ | 3,9 „ „ | 13,8 „ „ |
| Kopra . . . „ „ | 13,6 „ „ | 14,7 „ „ |
| Erdnüsse . . „ „ | 2,6 „ „ | 6,3 „ „ |

Die Ausfuhr von Palmarosa- und Gingergrasöl betrug im Durchschnitt der Jahre 1901/13 etwa 83 700 engl. Pfund, der tiefste Stand war 1901/02 mit 23 460 engl. Pfund, während die Höchstmenge 1904/05 mit 162 999 engl. Pfund erreicht wurde. Von Lemongrasöl wurden ausgeführt:

1912 rund 113 t = M. 740 000.—, 1913 rund 156 t = M. 1 020 000.—.

Bei den Sandelholzversteigerungen in Mysore handelte es sich 1911 um etwa 2061 t, 1912 um etwa 1875 t und 1913 um etwa 1589 t. Die Erlöse daraus stellten sich 1911 auf etwa 1½, 1913 (trotz des bedeutend geringeren Menge) auf nahezu 3 Millionen Mark.

Ausgeführt wurden auch Parfümerien, und zwar 1910/11 für £ 18 187, 1911/12 für £ 19 720,—.

An Einfuhren waren zu verzeichnen:

| | 1./4. 1910—31./3. 1911 | 1./4. 1911—31./3. 1912 |
|---------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Parfümerien insgesamt | £ 23 594 | £ 26 143 |
| davon aus Persien | „ 10 280 | „ 8 883 |
| „ Straits Settlements | „ 4 500 | „ 3 971 |
| „ Japan | „ 1 195 | „ 3 440 |
| „ Deutschland | „ 2 593 | „ 2 468 |
| „ Großbritannien | „ 883 | „ 2 134 |
| „ Frankreich | „ 188 | „ 1 278 |
| | 1910/11 | 1911/12 |
| Seifen insgesamt . . . 275 244 cwt. = | £ 358 231 | 324 651 cwt. = £ 418 413 |
| davon aus | | |
| „ Großbritannien . . . 265 434 „ = | £ 320 847 | 313 737 „ = £ 382 561 |
| „ Österreich-Ungarn . . 3 216 „ = | £ 12 354 | 3 524 „ = £ 12 452 |
| „ Italien 1 176 „ = | £ 2 909 | 1 383 „ = £ 2 940 |
| „ Verein. Staaten . . . 1 205 „ = | £ 8 180 | 1 031 „ = £ 6 429 |
| „ Japan 1 628 „ = | £ 6 150 | 1 883 „ = £ 6 364 |
| „ andere Länder . . . 2 585 „ = | £ 7 787 | 3 093 „ = £ 7 667 |

China. Von besonders wichtigen Grundstoffen zu Seifen und Schönheitsmitteln erzeugt das Land der Mitte Erdnüsse, Kampferöl (Ausfuhr meist über

Japan), Kassiaöl, Moschus, Sesam und Sternanisöl. Die Werte für einige dieser Waren sind:

| | | | |
|---|------------------|-----------------------------|------------------|
| Ausfuhr von Sesam 1910 = 14 377 386 Haikuan Taels ¹⁾ , | | Erdnüssen . = 3 119 754 „ „ | |
| Moschus | 1913 | 1914 | 1915 |
| | 511 527 Hk. Tls. | 373 597 Hk. Tls. | \$ 266 000 |
| Sternanisöl | 1909 | 1910 | 1911 |
| | 188 000 Hk. Tls. | 287 000 Hk. Tls. | 249 000 Hk. Tls. |
| | | | 350 000 Hk. Tls. |

Moschusausfuhr aus Schanghai in Mengen:

| | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 1910 = 1313 cattles = 787,8 kg | 1911 = 909 cattles = 545,4 kg |
| 1912 = 826 „ = 495,6 „ | 1913 = 710 „ = 426 „ |

Einfuhr von Parfüm und Schönheitsmitteln nach Werten:

| | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1912 | 1913 | 1914 | 1915 |
| 312 295 Hk. Tls. | 446 354 Hk. Tls. | 364 902 Hk. Tls. | 376 238 Hk. Tls. |

Einfuhr von Parfüm und Schönheitsmitteln nach Herkunftsländern:

| | | | |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 1913 | 1914 | 1915 |
| Großbritannien . | 22 000 Hk. Tls. | 11 000 Hk. Tls. | 68 000 Hk. Tls. |
| Rußland | 95 000 „ | 63 000 „ | 38 000 „ |
| Japan | 58 000 „ | 54 000 „ | 49 000 „ |
| Verein. Staaten . | 26 000 „ | 19 000 „ | 31 000 „ |
| Holland | 33 000 „ | 13 000 „ | 10 000 „ |
| Frankreich . . . | 17 000 „ | 17 000 „ | 12 000 „ |

Besonders bedeutend ist die Einfuhr von Haarpomade.

Indo-China. Die Ausfuhr erstreckt sich hauptsächlich auf Alkohol, Rizinusöl, und Sternanisöl, wozu auch Kopra getreten ist. Es sollen 5000 ha mit Kokospalmen bestanden sein, doch wurde früher das Öl ganz von der inländischen Seifensiederei aufgenommen. Außerdem wird Siam-Benzoe ausgeführt (siehe auch unter Siam), und zwar sollen es gewesen sein:

| | |
|--------------|---------------------------------|
| 1909 rund 24 | t im Werte von etwa M. 29 000.— |
| 1910 „ 26½ | „ „ „ „ 32 000.— |
| 1911 „ 59 | „ „ „ „ 71 000.— |

Die Ausfuhr von Sternanisöl betrug 1913 etwa 5000 Kisten = 150 t. Es wird auch ein sog. „unlösliches“ Lemongrasöl erzeugt, von dem 1911 rund 59 t im Werte von M. 70 000,— verschifft wurden.

Nach Frankreich allein wurden in den Jahren 1916/18 gesandt: 25 800 t Rizinusöl und -samen, 20 000 t Alkohol und 325 t Kopra.

Japan. Seit langer Zeit eines der wichtigsten Länder für die Versorgung der ganzen Welt mit zu Schönheitsmitteln so unentbehrlichen Grundstoffen wie Kampferöl, Menthol und Pfefferminzöl, zu denen in der Kriegszeit noch in großem Umfange Kokosnußöl getreten ist, steht es auch in der Erzeugung von Seifen schon seit Jahren mit in vorderster Reihe. Was die billigeren Arten von Feinseifen anlangt, so macht sich sein Wettbewerb für die europäischen Ausfuhrländer und die Vereinigten Staaten von Nordamerika deutlich fühlbar, ganz besonders im fernen Osten. Der Anbau von Pfefferminze wird vielleicht schon länger betrieben, als unsere christliche Zeitrechnung zurückreicht und erstreckt sich über viele Tausende von Hektaren. Das Kampferöl wird zum überwiegenden Teil nicht auf den japanischen Inseln selbst gewonnen, sondern aus Formosa, zum Teil auch aus China bezogen. In Formosa, wo man nach ursprünglich betriebenem Raubbau aus Furcht vor drohender Erschöpfung der Wälder zu geregelter Forstwirtschaft übergegangen ist, werden jetzt alljährlich weit über 1000 ha mit jungen Kampferbäumchen bepflanzt.

¹⁾ Der Wert eines Haikuan Taels ist etwa 6,40 M.

Nach japanischen Schätzungen soll die Gesamtausbeute an rohen Pfefferminzöl 1913 rund 850 000 kin = etwa 510 t betragen haben, gegen 1911 rund 264 000 kin = etwa 158½ t, ein Riesenaufschwung in so kurzer Zeit. Die starken Schwankungen hängen zum Teil von der Witterung ab, hauptsächlich aber von den Preisen, die 1911 besonders hoch waren und infolgedessen eine ungeheure Ausdehnung der Pfefferminzpflanzungen hervorriefen. Der Wert der Gesamterzeugung erreichte damals nahezu 6 Millionen Mark.

Die Ausfuhrn betragen in runden Zahlen:

| | | |
|---------|--------------------------------|-------------|
| Öl | 1909 = 150 000 Kin = 90 t = M. | 925 000.— |
| | 1912 = 185 000 „ = 111 „ = „ | 1 400 000.— |
| Menthol | 1909 = 100 000 „ = 60 „ = „ | 1 000 000.— |
| | 1912 = 135 000 „ = 81 „ = „ | 3 200 000.— |

Kampferölerzeugung in Altjapan:

in Formosa:

| | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1909/10 = 1 007 400 Kin = 604 t | 3 870 300 Kin = 2322 t |
| 1910/11 = 1 663 300 „ = 998 „ | 5 858 100 „ = 3515 „ |
| 1911/12 = 1 845 400 „ = 1107 „ | 5 668 600 „ = 3401 „ |

Kampferölausfuhr nach Werten und Bestimmungsländern:

| | 1914 | | 1915 | | 1916 |
|---------------------|---------------|--|---------------|--|---------------|
| Britisch Indien . . | 907 000 Jen | | 1 343 000 Jen | | 1 416 000 Jen |
| Großbritannien . . | 378 000 „ | | 322 000 „ | | 639 000 „ |
| Frankreich | 264 000 „ | | 530 000 „ | | 380 000 „ |
| Deutschland | 290 000 „ | | — „ | | — „ |
| Verein. Staaten . . | 765 000 „ | | 1 035 000 „ | | 2 654 000 „ |
| Australien | 110 000 „ | | 170 000 „ | | 93 000 „ |
| andere Länder . . | 360 000 „ | | 480 000 „ | | 572 000 „ |
| Insgesamt | 3 074 000 Jen | | 3 880 000 Jen | | 5 754 000 Jen |

Ausfuhr von Feinseife:

| | 1911 | 1912 | 1913 |
|--|-------------|-------------|---------------|
| | 437 066 Jen | 454 828 Jen | 1 508 026 Jen |

Der jähe Aufstieg 1913 ist sicher mit auf die Errichtung einer englischen Seifenfabrik bei Kobe zurückzuführen, die Anfang des Jahres eröffnet wurde. Für dasselbe Jahr wird als Menge 1 070 234 Dutzend Stück genannt, während 1914 allein von Osaka nach China 1 598 532 Riegel Feinseife im Werte von rund 2¼ Millionen Mark ausgeführt worden sein sollen.

Einfuhr von Feinseife nach Wert und Herkunftsländern:

| | 1911 | 1912 | 1913 |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| Insgesamt | 323 657 Jen | 126 734 Jen | 185 358 Jen |
| Großbritannien . . | 118 500 „ | ? | ? |
| Deutschland | 75 000 „ | ? | ? |
| Frankreich | 39 000 „ | ? | ? |
| Österreich-Ungarn | 36 000 „ | ? | ? |

| | | | |
|----------------------------|-------------|------------|-------------|
| Einfuhr von | | | |
| Zahnpulver u. ähnl. Waren | ? | 97 085 Jen | 102 039 Jen |
| Parfüm, wohlriech. Wässern | | | |
| u. a. Schönheitsmitteln . | 774 413 Jen | 199 582 „ | ? |

| | 1911 | 1912 |
|---------------------------|-------------|-------------|
| Einfuhr ätherischer Öle | | |
| aus Deutschland | 360 896 Jen | 358 590 Jen |
| Großbritannien | 158 077 „ | 126 582 „ |
| China | 21 004 „ | 65 803 „ |
| Frankreich | 143 600 „ | 56 693 „ |
| Schweiz | 25 957 „ | 28 881 „ |

insgesamt für jedes dieser beiden Jahre rund 1½ Millionen Mark.

Kleinasien. Die Rosenölerzeugung der Türkei beruht hauptsächlich auf ihren Anbauflächen in Kleinasien. Es ist darüber einiges unter Türkei (Europa) gesagt. Seit mehreren Jahren besteht in Beirut eine Zweigfabrik eines Grasser Hauses, das dort verschiedene natürliche Blütenöle, zum Teil mit dem Fettverfahren, zum Teil mit Hilfe von flüchtigen Lösungsmitteln herstellen läßt.

Niederländisch-Indien ist eines der gesegnetsten Gebiete auf dem Erdball. Es liefert eine große Auswahl wichtiger Grundstoffe zu Schönheitsmitteln aller Art, wie Erdnüsse, Kapokkerne, Kopra, Rizinus- und Sesamsaat einerseits, andererseits Benzoe, Kajeputöl, Kanangaöl, Moschuskörner, Patschuliblätter, Sandelholz, Vanille, Zitronellöl u. a. m.

Im Jahre 1913 waren folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

| | | | |
|-------------|-----------|---------------|---|
| Kopra | von Java | rund 80 000 t | |
| | „ Menado | „ 33 000 „ | } vorwiegend nach Holland, Frankreich und Deutschland |
| | „ Celebes | „ 31 000 „ | |
| | „ Borneo | „ 24 000 „ | |
| | „ Sumatra | „ 15 000 „ | |
| | „ Lombok | „ 15 000 „ | |
| Erdnüsse | „ Java | „ 11 000 „ | } ungeschälte und außerdem geschälte |
| | | „ 6 000 „ | |
| Sesam | | „ 1 560 „ | nach Frankreich |
| Rizinussaat | „ Java | „ 1 800 „ | nach Italien |
| Kapokkerne | „ Java | „ 19 000 „ | |

Im Jahre 1917 soll die Kopraerzeugung von Java und Madura rund 324 000 t betragen haben.

Von Kajeputöl wurden 1912 rund 76 t ausgeführt.

| | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| Ausfuhren von Sandelholz von Celebes: | 1910 | 1911 | 1912 |
| | 761 t | 791 t | 460 t |

Die Ausfuhr von Zitronellöl betrug 1912 rund 76 t, wovon rund 34 t nach Deutschland, je 17 t nach Holland und den Vereinigten Staaten von Nordamerika und 7 t nach Frankreich bestimmt waren.

1913 waren es nur 75 t, während es 1917 516 t und 1918 228 t gewesen sein sollen.

Die größte Fabrik fetter Öle (N. V. Oliefabriken Insulinde) hat während der Kriegszeit ihr Betriebsvermögen von 1,2 Millionen auf 6 Millionen Gulden erhöht und dabei 1916 wie 1917 je 20% Gewinnanteil ausgeschüttet. Gegenwärtig dürfte die von ihr verarbeitete Menge von Kopra und Ölsamen nahe an 50 000 t heranreichen. Ihre Ausfuhr soll 1917 fast 12 Millionen Gulden betragen haben.

| | | | |
|---------------------|----------|----------|----------|
| Seifeneinfuhr | 1910 | 1911 | 1912 |
| aus Holland | £ 28 253 | £ 41 518 | £ 46 500 |
| Großbritannien . . | „ 12 273 | „ 14 361 | „ 22 030 |
| anderen Ländern „ | 690 | „ 9 600 | „ 10 070 |

Persien führt Myrrhe, Opoponax, Rosenwasser und Weihrauch aus. Von Parfümerien (zum Teil Rosenwasser) lieferte es nach Indien in der Zeit vom

| | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1./4. 1910 bis 31./3. 1911 | 1./4. 1911 bis 31./3. 1912 |
| für £ 10 280 | £ 8 883 |

Philippinen. Diese Inseln liefern außer Ylang-Ylang-Öl auch noch das sehr wertvolle Champacablütenöl, das in Deutschland zu etwa M. 1500,— kg gehandelt wird.

| | | | | |
|-----------------------------|---------|------------|---------|-----------------------|
| Ausfuhr von Ylang-Ylang-Öl: | 1910 | 1911 | 1912 | 1913 |
| | 2363 kg | 856 kg (?) | 2119 kg | 2165 kg ¹⁾ |

Der Wert betrug in den letzten zehn Jahren vor dem Kriege durchschnittlich 2 Millionen Mark, 1908 angeblich M. 3 650 000,—.

Die Einfuhr von Parfüm und Schönheitsmitteln erreichte 1910 einen Wert von reichlich $\frac{3}{4}$ Millionen Mark, wovon nahezu $\frac{2}{5}$ auf Frankreich und $\frac{1}{3}$ auf die Vereinigten Staaten von Nordamerika entfielen. Aus Großbritannien wurde für etwa $\frac{1}{4}$ Million Mark Seife bezogen.

¹⁾ Davon 1221 kg nach Frankreich, 316 kg nach Deutschland.

Siam liefert einen besonders feinen Benzoe, der aber zum größten Teil über Indo-China versandt wird (siehe das.). Die Ausfuhr soll betragen haben:

| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| vom 1./4. 1913 bis 31./3. 1914 | vom 1./4. 1914 bis 31./3. 1915 |
| 17 824 engl. Pfd. = \$ 11 888 | 52 251 engl. Pfd. = \$ 27 918 |

Siam bringt auch wilden Zimt, Sesam und Erdnüsse hervor, die aber nicht unmittelbar zur Ausfuhr gelangen.

Die Einfuhr von Scife vom 1./4. 1912 bis 31./3. 1913 betrug £ 19 974, die vom 1./4. 1913 bis 31./3. 1914 £ 23 940. Allein im ersten Viertel 1914 wurden für rund M. 120 000,— Parfümerien und Schönheitsmittel eingeführt, aus Frankreich, Großbritannien, Deutschland und Österreich-Ungarn.

Straits Settlements. Es werden hauptsächlich Patschuliblätter und das Öl daraus erzeugt. Ausgeführt werden auch Parfümerien nach Indien:

| | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1./4. 1910 bis 31./3. 1911 = £ 4500,— | 1./4. 1911 bis 31. 3. 1912 = 3971,— |
|---------------------------------------|-------------------------------------|

An Parfümerien und Schönheitsmitteln wurden 1911 eingeführt aus: Japan für £ 16 000, Großbritannien für £ 19 000, Frankreich für £ 14 000, Belgien für £ 10 000, Deutschland für £ 8000.

Zeylon, gleich Britisch- und Niederländisch-Indien eine der fruchtbarsten Gegenden der Erde, kommt besonders in Frage als Bezugsquelle für Kokosnußöl, Kopra, Zimtrinde und Zitronellöl. Die Anbaufläche des Zitronellgrases ist schwer festzustellen, da sie fortwährend wechselt, je nachdem andere Anpflanzungen mehr oder minder lohnend werden, z. B. Kautschuk; man darf sie im Durchschnitt auf etwa 16—20 000 ha schätzen.

| | | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Ausfuhr von Zimtrinde (nur Abfall = „chips“): | | | |
| 1911 | 1912 | 1913 | 1914 |
| 2 644 598 engl. Pfd. | 2 349 944 engl. Pfd. | ? | 1 498 464 engl. Pfd. |
| Ausfuhr von Zitronellöl: | | | |
| | 1911 | 1912 | 1913 |
| | 1 574 965 engl. Pfd. | 1 420 306 engl. Pfd. | 1 602 481 engl. Pfd. |
| 1914 | 1915 | 1916 | 1917 |
| 1 453 520 engl. Pfd. | 1 674 692 engl. Pfd. | 1 399 791 engl. Pfd. | 1 211 197 engl. Pfd. |

Die Hauptabnehmer von Zitronellöl sind Großbritannien (1913 = 292 t); die Vereinigten Staaten von Nordamerika (1913 = 229 t) und Deutschland (1913 = 134 t).

Im Jahre 1913 sollen 546 984 cwts. Kokosöl und 1 117 292 cwts. Kopra ausgeführt worden sein, von dieser allein 814 979 cwts. im Werte von etwa 20 Millionen Mark nach Deutschland.

Australien.

Als hervorragende Ausfuhrwaren sind Talg, Sandelholz und Eukalyptusöl zu nennen. Das Vorhandensein von Talg und Fett hat auch eine bedeutende Seifensiederei emporblühen lassen. Schon 1912 sollen 77 Seifenfabriken mit 1776 Arbeitern bestanden haben: gezahlte Löhne = £ 162 551, Wert der Gesamtterzeugung = £ 1 614 898 (rund 33 Millionen Mark).

| | | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-------------|
| Ausfuhr von Talg: | 1908 | 1909 | 1910 |
| | £ 785 996 | £ 1 230 658 | £ 1 890 867 |
| Ausfuhr von Sandelholz: | 1910 = £ 88 624 | 1911 = £ 73 391 | |

Ausfuhr von Eukalyptusöl nach Wert und Bestimmungsländern:

| | | | |
|---|----------|----------|----------|
| | 1912 | 1913 | 1914 |
| Insgesamt | £ 21 867 | £ 40 338 | £ 21 335 |
| Großbritannien | | „ 21 241 | „ 11 119 |
| Deutschland | ? | „ 4 466 | „ 820 |
| Vereinigte Staaten v. Nordamerika | ? | ? | „ 3 776 |

Einfuhr von Parfümerien nach Wert und Herkunft:

| | 1911 | 1912 |
|------------------------------|-----------|-----------|
| Insgesamt | £ 104 985 | £ 122 646 |
| Großbritannien | „ 49 547 | „ 54 186 |
| Vereinigte Staaten | „ 22 499 | „ 27 245 |
| Frankreich | „ 21 118 | „ 29 154 |
| Deutschland | „ 10 413 | „ 11 328 |

Einfuhr von Bayrum u. a. Kopfwaschwässern nach Wert und Herkunft:

| | | |
|--------------------------|----------|----------|
| Insgesamt | £ 47 035 | £ 61 323 |
| Großbritannien | „ 14 592 | „ 17 481 |
| Frankreich | „ 13 959 | „ 17 744 |
| Deutschland | „ 16 039 | „ 23 041 |

Einfuhr von Feinseifen nach Wert und Herkunft:

| | | |
|------------------------------|----------|-----------|
| Insgesamt | £ 91 238 | £ 104 493 |
| Vereinigte Staaten | „ 50 580 | „ 56 804 |
| Großbritannien | „ 30 083 | „ 35 895 |
| Deutschland | „ 7 031 | „ 6 335 |

Einfuhr von ätherischen Ölen nach Wert und Herkunft:

| | | |
|------------------------------|----------|----------|
| Insgesamt | £ 51 335 | £ 69 588 |
| Großbritannien | „ 11 859 | „ 16 934 |
| Italien | „ 11 195 | „ 17 715 |
| Deutschland | „ 7 600 | „ 10 773 |
| Frankreich | „ 4 702 | „ 4 932 |
| Vereinigte Staaten | „ 3 634 | „ 4 761 |

Europa.

Belgien. Dieses Land mit seiner so hoch entwickelten Industrie hat auch bedeutende Fabriken von Seifen und Schönheitsmitteln, doch scheint eine Ausfuhr von nennenswertem Umfange nur nach einigen Gebieten in Frage zu kommen (siehe z. B. unter Straits Settlements). Dagegen besteht eine nicht zu unterschätzende Einfuhr, die sich für 1911 und 1912 in folgenden Zahlen darstellt:

| | | |
|--------------------------|-----------------|-----------------|
| Parfüm, alkoholfrei: | 1911 | 1912 |
| Insgesamt | Fr. 1 154 473.— | Fr. 1 207 808.— |
| Frankreich | „ 648 245.— | „ 725 504.— |
| Deutschland | „ 265 323.— | „ 247 388.— |
| Großbritannien | „ 68 698.— | „ 71 285.— |
| Italien | „ 49 840.— | „ 48 918.— |
| Holland | „ 79 370.— | „ 16 596.— |
| Schweiz | „ 16 928.— | „ 24 131.— |
| Parfüm, alkoholhaltig: | | |
| Insgesamt | Fr. 1 041 033.— | Fr. 985 510.— |
| Frankreich | „ 603 891.— | „ 605 133.— |
| Deutschland | „ 333 240.— | „ 260 948.— |
| Großbritannien | „ 39 047.— | „ 36 604.— |
| Schweiz | „ 7 142.— | „ 17 670.— |
| Feinseife: | | |
| Insgesamt | Fr. 589 650.— | Fr. 709 169.— |
| Deutschland | „ 223 418.— | „ 215 954.— |
| Frankreich | „ 172 729.— | „ 256 814.— |
| Großbritannien | „ 146 699.— | „ 157 390.— |

Bulgarien. Die Bedeutung dieses Landes liegt vor allen Dingen in seiner Rosenölerzeugung, in der es von keinem anderen auch nur annähernd erreicht wird. Die Rosenfelder sollen sich in den Jahren 1904/07 durchschnittlich über etwa 7300 ha erstreckt haben. An Ölsaaten werden besonders Raps und Sesam hervorgebracht, doch sind die Anbauflächen derartigen Schwankungen unterworfen, daß sich Durchschnittszahlen gar nicht angeben lassen, sollen doch z. B. 1905 über 57 000 ha mit Raps bestellt gewesen sein, 1906 aber nur 568 ha.

Die Rosenölerzeugung betrug:

| 1911 | 1912 | 1913 | 1914 | 1915 | 1916 | 1917 |
|---------|---------|---------|-------------|---------|---------|---------|
| 3950 kg | 2987 kg | 3598 kg | 3400 kg (?) | 3900 kg | 2800 kg | 2100 kg |

Aus der Tatsache, daß die Ausfuhr oft doppelt so hoch ist, kann man seine Schlüsse auf die Reinheit der „Handelsware“ ziehen. Diese Streckung der Vorräte ist ein einträgliches Geschäft, schon bei dem niedrigsten Wertstand von etwa M. 800,— kg, wieviel mehr noch, wenn die Preise bis auf M 3000.— und höher klettern. Der beste Abnehmer sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika (siehe das.).

Dänemark. Es ist schwer, bestimmte Anhaltspunkte für die Bedeutung dieses Landes auf dem Gebiete der Schönheitsmittel zu erlangen, daß aber eine Erzeugung von beträchtlichem Umfange vorhanden sein muß, wenigstens was Seife anlangt, geht schon daraus hervor, daß allein in Kopenhagen vier große Seifenfabriken mit 4, 2½ (Erhöhung auf 5 schon vorgesehen), 2 und 1 Million Kronen Betriebsvermögen arbeiten.

Griechenland. Wenn das alte Griechenland weithin den besten Ruf genoß wegen seiner wohlriechenden Öle und sonstigen Schönheitsmittel, so ist auch im heutigen Griechenland die Herstellung derartiger Erzeugnisse, obwohl vielleicht nicht bedeutend genug um ernstlich für die Ausfuhr in Frage zu kommen, so doch immer noch hinreichend lebenskräftig, um der Einfuhr aus anderen Ländern ein nicht zu unterschätzendes Gegengewicht zu bieten. Frankreich steht unter diesen an erster Stelle, hat aber in Deutschland, Großbritannien und Österreich starke Wettbewerber. Etwas anders liegt der Fall bei Seife, wovon 1914 für rund Fr. 169 000.—, 1915 sogar für Fr. 435 000.— ausgeführt wurde, besonders nach Italien, Ägypten und England. Sonst werden noch Terpentinöl und Kolophonium ausgeführt.

Einfuhr von Parfümerien nach Wert und Herkunftsländern:

| | 1910 | 1911 |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| Insgesamt | Fr. 404 775.— | Fr. 529 585.— |
| Frankreich | — | „ 289 730.— |
| Deutschland | — | „ 148 225.— |
| Großbritannien | — | „ 40 600.— |
| Österreich-Ungarn | — | „ 35 630.— |

Einfuhr von Feinseifen nach Wert und Herkunftsländern:

| | 1910 | 1911 |
|-----------------------------|--------------|--------------|
| Insgesamt | Fr. 31 410.— | Fr. 60 704.— |
| Frankreich | — | „ 20 528.— |
| Deutschland | — | „ 21 848.— |
| Großbritannien | — | „ 9 224.— |
| Österreich-Ungarn | — | „ 6 616.— |

Holland. Bedeutend sind die Ausfuhr von Kakaobutter, die 1913 rund 7000 t betrug, und Kümmelsamen: 1911 = rund 9000 t im Werte von mehr als 3½ Millionen Mark, 1912 = 4300 t im Werte von etwa 1¾ Millionen Mark. Mit Kümmel bebaut waren:

| | |
|-----------------|-----------------|
| 1913 = 5527 ha, | 1914 = 5285 ha, |
| 1915 = 3967 „ | 1916 = 5032 „ |

In manchen Ländern werden Kümmelöl oder Bestandteile daraus ausgiebig als Seifenparfüm verwendet.

Daß die Seifensiederei hoch entwickelt ist, geht schon aus dem Vorhandensein einer so bedeutenden Gesellschaft hervor wie der „Maatschappij tot Exploitatie van Zeepfabrieken“ in Utrecht, die über ein Betriebsvermögen von 15 Millionen Gulden verfügt. Die Ausfuhr von Seifen und Schönheitsmitteln geht besonders nach dem fernen Osten (siehe unter China und Niederländisch-Indien).

Einfuhr von Parfüm nach Wert und Herkunftsländern:

| | 1911 | 1912 |
|------------------------------|---------------|---------------|
| Insgesamt | fl. 265 051.— | fl. 389 009.— |
| Deutschland | „ 121 465.— | „ 167 438.— |
| Belgien | „ 55 096.— | „ 72 270.— |
| Italien | „ 21 385.— | „ 61 093.— |
| Großbritannien | „ 24 062.— | „ 34 920.— |
| Vereinigte Staaten | „ 15 800.— | „ 16 044.— |
| Frankreich | „ 2 021.— | „ 13 297.— |

Einfuhr von Feinseife nach Menge und Herkunftsländern:

| | 1911 | 1912 |
|------------------------------|------------|------------|
| Insgesamt | 198 701 kg | 174 757 kg |
| Deutschland | 113 388 „ | 96 156 „ |
| Belgien | 55 050 „ | 37 511 „ |
| Großbritannien | 20 585 „ | 31 451 „ |
| Vereinigte Staaten | 9 678 „ | 9 479 „ |

Italien. Außer seiner bedeutenden Erzeugung von ätherischen Ölen und besonders auch von Oliven- und Rizinusöl, ist die Seifensiederei hervorzuheben, die sich u. a. auch eines Fettstoffs bedient, der in anderen Ländern kaum bekannt ist und aus den abgetöteten Puppen der Seidenspinnerraupe gewonnen wird. Er bildet also ein Nebenerzeugnis der Seidenraupenzucht.

Gesamtausfuhr von Bergamott-, Mandarinen-, Pomeranzen- und Zitronenöl nach Menge, Wert und Verschiffungshäfen:

| | 1911 | 1912 |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Messina | 457 712 kg = Lire 9 154 240 | 617 693 kg = Lire 14 824 632 |
| Katania | 129 141 „ = „ 2 582 820 | 90 555 „ = „ 2 173 320 |
| Reggio ¹⁾ | 66 483 „ = „ 1 662 075 | 65 695 „ = „ 2 299 325 |
| Palermo | 114 035 „ = „ 2 280 700 | 55 400 „ = „ 1 108 000 |
| Insgesamt | 767 371 kg = Lire 15 679 835 | 829 343 kg = Lire 20 405 277 |
| | 1913 | |
| Messina | 550 038 kg = Lire 16 501 140 | |
| Katania | 33 993 „ = „ 1 019 790 | |
| Reggio ¹⁾ | 47 305 „ = „ 1 655 675 | ¹⁾ nur Bergamottöl. |
| Palermo | 100 376 „ = „ 2 509 400 | |
| Insgesamt | 731 712 kg = Lire 21 686 005 | |

Von sonstigen Rohstoffen ist noch Veilchen(Iris-)wurzel hervorzuheben, wovon folgende Mengen zur Ausfuhr gelangten:

| 1910/11 | 1911/12 | 1912/13 |
|---------|---------|---------|
| 560 t | 690 t | 600 t |

Ausfuhr alkoholhaltiger Parfümerien:

| 1912 | 1913 |
|---------------------------|---------------------------|
| 178 500 kg = Lire 535 500 | 183 500 kg = Lire 550 500 |

Ausfuhr alkoholfreier Parfümerien:

| | |
|--------------------------|--------------------------|
| 81 300 kg = Lire 325 200 | 69 600 kg = Lire 278 400 |
|--------------------------|--------------------------|

Ausfuhr von Feinseife:

| | |
|---------------------------|---------------------------|
| 162 400 kg = Lire 406 000 | 255 800 kg = Lire 639 500 |
|---------------------------|---------------------------|

Einfuhren nach Menge, Wert und Herkunftsländern:

Parfümerien, alkoholhaltige:

| | 1911 | 1912 | 1913 |
|--------------------------|---------|-----------|-----------|
| | kg | kg | kg |
| Insgesamt | — | 179 400 | 186 700 |
| Frankreich | 84 700 | 93 400 kg | 90 900 kg |
| Deutschland | 53 000 | 67 800 kg | 77 600 kg |
| Großbritannien | 12 000 | ? | ? |
| | Lire | Lire | Lire |
| Insgesamt | — | 1 076 400 | 1 120 200 |
| Frankreich | 508 200 | | |
| Deutschland | 318 000 | | |
| Großbritannien | 72 000 | | |

Parfümerien, alkoholfreie:

| | 1911 | | 1912 | | 1913 | |
|--------------------------|---------|---------|---------|-----------|---------|-----------|
| | kg | Lire | kg | Lire | kg | Lire |
| Insgesamt | — | — | 269 200 | 1 346 000 | 264 500 | 1 322 500 |
| Frankreich | 128 800 | 644 000 | — | — | — | — |
| Deutschland | 46 600 | 233 000 | — | — | — | — |
| Großbritannien | 28 600 | 143 000 | — | — | — | — |
| Feinseife: | | | | | | |
| | kg | Lire | kg | Lire | kg | Lire |
| Insgesamt | — | — | 192 200 | 672 700 | 207 900 | 727 650 |
| Deutschland | 83 700 | 292 950 | 84 600 | kg | 89 800 | kg |
| Großbritannien | 49 400 | 172 900 | 55 800 | kg | 73 500 | kg |
| Frankreich | 23 600 | 82 600 | 31 800 | kg | 29 700 | kg |

Österreich-Ungarn. Die Herstellung von Seifen und Parfümerien ist nicht unbedeutend, und einige der Fabriken genießen Weltruf, aber leider sind statistische Angaben über die Ausfuhr dieser Erzeugnisse kaum beizubringen. Als magerer Ersatz dafür können nur die unter Britisch-Indien, Japan, Griechenland, Türkei, Vereinigte Staaten von Nordamerika und Deutschland dienen. Unter denjenigen Fabriken, die Aktiengesellschaften sind, arbeiten eine ganze Reihe mit $2\frac{1}{2}$ bis 5 Millionen Kronen, eine sogar mit 40 Millionen Kronen (die Georg Schicht A.-G. in Aussig, die allerdings noch andere Betriebszweige mit umfaßt). Diese Zahlen geben schon einigermaßen einen Begriff von der Wichtigkeit dieser Industrie für das Land. Über die Rohstoffe sei folgendes erwähnt: 1913 wurden eingeführt 235 965 t Ölsaaten, 16 743 t fette Öle, 65 668 t technische Fette, während die inländische Erzeugung mit 23 500 t Talg und 44 200 t Knochenfett angegeben wird. Dazu kommen noch verschiedene andere, hier nicht berücksichtigte Öle und Fette. An ätherischen Ölen werden solche aus Lorbeerblättern, Rosmarin, Salbei und Wacholderbeeren gewonnen. Die Erzeugung von Rosmarinöl in Dalmatien wird auf etwa 20 t jährlich geschätzt.

| Ausfuhr*): | | 1912 | 1913 |
|---|--|-----------|-----------|
| Lorbeer-, Rosmarin-, Wacholder- und leichtes Kampferöl . | | 22 400 kg | 32 600 kg |
| Andere ätherische Öle | | 44 700 „ | 51 800 „ |
| Einfuhr*): | | | |
| Lorbeer-, Rosmarin-, Wacholder- und leichtes Kampferöl . | | 15 900 „ | 20 200 „ |
| Ätherische Öle aus Sauerfrüchten (Agrumen) | | 23 300 „ | 19 500 „ |
| Bittermandel-, Kajeput-, Melissen-, Pfefferminz-, Sandelholz-, Sassafras-, Senf- und Zedernholzöl | | 36 900 „ | 40 700 „ |
| Nicht besonders benannte ätherische Öle | | 95 800 „ | 109 900 „ |

Portugal. Billige Parfüme, Seifen usw. werden im Lande selbst hergestellt, und ein Wettbewerb damit ist des hohen Zolles wegen nicht möglich. Dagegen ist für feine, hochwertige Erzeugnisse rege Nachfrage vorhanden, so daß die Einfuhr davon 1913 einen Wert von nahezu $\frac{1}{2}$ Million Mark erreichte. Der Hauptanteil entfiel auf Frankreich mit etwa M. 320 000,—, während Deutschland für gegen M. 70 000,— beisteuerte.

Rumänien. Obwohl Alkohol eines der wichtigsten Erzeugnisse des Landes ist (1902/03 = 186 410 hl, 1906/07 = 118 463 hl) und sicher z. B. nach der Türkei in großen Mengen geht, melden doch die Ausfuhrstatistiken nichts darüber. Die Einfuhr von Parfümerien war 1909 124 t im Werte von rund 1 Million Mark, die von fetten Ölen reichlich 5000 t im Werte von über 3 Millionen Mark.

Rußland. Wie bei einem in so ausgedehnter Weise Ackerbau und Viehzucht treibenden Lande kaum anders zu erwarten ist, treten die Erzeugung von Rindertalg, Schafstalg und Schweinefett sowie die von Ölsaaten und den daraus gewonnenen Ölen (Lein, Hanf, Sonnenblumen, Senf, Raps) besonders in den Vordergrund. Im Jahre 1913 sollen in den damals vorhanden gewesenen 455 Fabriken 25,7 Milli-

*) Siehe auch Schluß des Abschnitts S. 706.

onen Pud fettes Öl hergestellt worden sein, also rund 411 200 t. Große Ausdehnung hat auch der Anbau von Anis. Die bebaute Fläche soll 1912 3600 Desjatinen = 3843 ha betragen und etwa 3000 t Samen ergeben haben. Ferner liefert Rußland noch Birkenteeröl (zu Juchtenlederparfüm und einigen anderen stark riechenden Parfümen), Birken- und Pappelknospen.

Parfümerien, Seifen usw. werden in Petersburg, Moskau und Warschau hergestellt. In Moskau sind außer anderen vier ganz bedeutende Fabriken, die von Franzosen gegründet worden sind und deren Erzeugung 1913 auf etwa ein Dutzend Millionen Rubel zu veranschlagen gewesen sein dürfte.

Einfuhr 1913, nach russischen Statistiken:

Puder, Schminken, Haarfärbemittel, Räucherpulver und verschiedene nicht näher bezeichnete Schönheitsmittel:

| | | | |
|-----------------------------|--------|------------|-------------|
| Insgesamt | 19 621 | Pud = Rbl. | 1 079 865.— |
| davon aus Deutschland . . | 14 639 | „ = „ | 808 703.— |
| Parfüme, Pomaden usw. . . | 10 869 | „ = „ | 1 397 844.— |
| davon aus Deutschland . . | 7 210 | „ = „ | 885 886.— |
| Wohlriechende Wässer usw. . | 2 442 | „ = „ | 143 203.— |
| davon aus Deutschland . . | 1 832 | „ = „ | 111 049.— |
| Feinseifen | 9 681 | „ = „ | 300 440.— |
| davon aus Deutschland . . | 7 373 | „ = „ | 227 690.— |

Schweiz. Der Handel mit Parfüm und Schönheitsmitteln ist recht bedeutend, und besonders hat sich die Herstellung künstlicher Riechstoffe entwickelt. Dieser Aufschwung ist durch die Ausschlachtung Deutschlands während des langen Krieges von fast allen Märkten weiter begünstigt worden. Das Geschäft in den Jahren 1912/14 zeigt folgendes Bild:

| | | |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Feinseife: | Einfuhr 1912 | Ausfuhr 1912 |
| | 20 400 kg = Fr. 612 000.— | 29 100 kg = Fr. 732 456.— |
| Parfüm und Schönheitsmittel: | Einfuhr | Ausfuhr |
| 1912 | 134 400 kg = Fr. 1 336 398.— | 234 500 kg = Fr. 5 465 986.— |
| 1913 | „ 1 422 006.— | „ 6 180 703.— |
| 1914 | „ 1 274 005.— | „ 5 531 258.— |

Einfuhr von Parfüm und Schönheitsmitteln nach Herkunftsländern:

| | | |
|--------------------------|---------------|---------------|
| | 1913 | 1914 |
| Deutschland | Fr. 664 129.— | Fr. 708 924.— |
| Frankreich | 642 205.— (?) | „ 411 761.— |
| Großbritannien | „ 134 896.— | „ 60 768.— |

Ausfuhr von Parfüm und Schönheitsmitteln nach Bestimmungsländern:

| | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|
| | 1913 | 1914 |
| Großbritannien | Fr. 1 057 359.— | Fr. 1 309 494.— |
| Brasilien | „ 1 097 793.— | „ 639 816.— |
| Vereinigte Staaten | „ 1 030 359.— | „ 875 645.— |
| Frankreich | „ 640 660.— | „ 355 039.— |
| Rußland | „ 553 141.— | „ 573 827.— |
| Deutschland | „ 521 627.— | „ 408 120.— |
| Italien | „ 364 240.— | „ 322 124.— |
| Japan | „ 266 720.— | „ 221 624.— |

Spanien soll 1917 für £ 200 329 = rund M. 850 000 ätherische Öle nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika ausgeführt haben. Die Erzeugung von Rosmarinöl wird auf 25 000 kg jährlich geschätzt, die von Spieköl auf 50 000 kg, die von Lavendelöl auf 40 000 kg und die von Geraniumöl auf 600 bis 1000 kg. Ganz bedeutend ist die Herstellung von Terpentinöl und Kolophonium, die 1912 rund 5000 t bzw. 16 850 t betrug, wovon rund 3290 t bzw. 11 400 t zur Ausfuhr gelangten. Weiter ist wichtig die Erzeugung von Mandel- und Olivenöl.

Türkei. Die Rosenölerzeugung, die vorwiegend im asiatischen Teile des Reichs ihren Sitz hat, soll in der letzten Jahren durchschnittlich rund 1000 kg ergeben haben. Die Gesamtanbaufläche läßt sich nicht mit Sicherheit angeben, da die Schätzungen zwischen 4000 und 11 000 ha schwanken. Vielleicht geht man

nicht fehl, sie mit etwa 6000 ha anzunehmen. Auch Ölfrüchte werden hervorgebracht; so waren beispielsweise 1909 etwa 23 000 ha mit Sesam bebaut.

Die Einfuhr von Parfümerien betrug vom 1./4. 1910 bis 31/3. 1911 62 859 türk. Pf. = M. 1 125 000.—, wovon etwa $\frac{1}{2}$ aus Frankreich, $\frac{1}{4}$ aus Deutschland und $\frac{1}{10}$ aus Österreich-Ungarn kamen.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Obwohl die Industrie der Seifen und Schönheitsmittel viel jünger ist als in Frankreich, Großbritannien und Deutschland, so steht sie doch derjenigen dieser Länder durchaus nicht nach, ja sie hat vor ihnen den Vorteil von fremden Rohstoffen viel unabhängiger zu sein, indem sie im Inlande gerade diejenigen vorfindet, die in den größten Mengen verarbeitet werden: Baumwollsaamen, Fett, Harz, Leinsaat, Paraffin, Pfefferminzöl, Talg, Terpentinöl, Vaseline u. a. m. Sie ist sogar, trotz ihrer Entwicklung mit Riesenschritten, bei weitem nicht in der Lage alles selbst zu verarbeiten, sondern kann einen großen Teil abgeben. Dessen ungeachtet führt sie sowohl andere Rohstoffe, als auch Zwischenerzeugnisse und Fertigwaren im großen ein, aber die Ausfuhr auch an fertigen Seifen, überragt die Einfuhr bedeutend, und bei Parfüm und Schönheitsmitteln bleibt sie nicht weit zurück. Dank dem „Census Bureau“ stehen uns mehr Einzelheiten über die verschiedenen Betriebsgruppen zur Verfügung, als dies bei anderen Ländern der Fall ist.

Seifensiederei:

| | | |
|--------|--|---------------|
| 1909 = | 420 Betriebe mit 18000 Angestellten und Arbeitern, | |
| | Wert der hergestellten Seife | \$ 95 939 887 |
| | „ „ sonstigen Erzeugnisse | „ 15 417 890 |

Parfüm und Schönheitsmittel:

| | | | |
|--------|---|------------------------------------|--------------|
| 1909 = | 195 Einzelfirmen | } mit 358 Inhabern und Teilhabern, | |
| | 65 offene Handelsgesellschaften | | |
| | 169 Aktiengesellschaften usw., | | |
| | 1484 Angestellte, | | |
| | 2375 Arbeiter | | |
| | Betriebsvermögen insgesamt | | \$ 6 788 364 |
| | gezahlte Gehälter | | „ 1 647 657 |
| | „ Löhne | | „ 994 221 |
| | verarbeitete Rohstoffe | | „ 5 634 031 |
| | Betriebs- und Handlungsunkosten | | „ 3 365 701 |
| | Wert der Warenerzeugung | | „ 14 211 969 |

Ätherische Öle:

| | | | | |
|--------|-----------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| 1859 = | 45 Betriebe mit | 74 Arbeitskräften und | \$ 124 317 | Erzeugung, |
| 1904 = | 52 | 237 | „ „ 1 464 662 | „ |
| 1909 = | 68 | 408 | „ „ 1 737 234 | „ |
| | 1904 = | \$ 723 004 | Betriebsvermögen, | |
| | | „ 109 713 | gezahlte Löhne, | |
| | | „ 1 110 470 | verarbeitete Rohstoffe; | |
| | 1909 = | „ 1 365 438 | Betriebsvermögen, | |
| | | „ 184 495 | gezahlte Löhne, | |
| | | „ 1 255 478 | verarbeitete Rohstoffe. | |

Die Anbauflächen von Pfefferminze waren:

| | 1914 | 1915 |
|----------|-----------------------|------------------------|
| Michigan | 8 921 Acker (3604 ha) | 10 434 Acker (4215 ha) |
| Indiana | 10 090 „ (4076 „) | 12 158 „ (4912 „) |

Einfuhr nach Mengen:

| | 1913 | 1914 |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Baumwollsaamenöl | 11 406 831 engl. Pfd. | 16 016 557 engl. Pfd. |
| Kokosnußöl | 72 195 622 „ | 58 012 425 „ |
| Palmkernöl | 27 745 730 „ | 21 089 142 „ |
| Palmöl | 54 071 864 „ | 49 092 150 „ |
| Seife, gewöhnliche | 4 531 605 „ | 4 288 984 „ |
| Zitronenöl | 370 753 „ | 486 371 „ |

| Einfuhr nach Werten: | 1911 | 1912 | 1913 | 1914 |
|------------------------------|-------------|--------------|----------------------------|----------------------------|
| Ätherische Öle | \$ 2875 442 | \$ 4 116 641 | \$ 3 998 978 ¹⁾ | \$ 2 089 126 ¹⁾ |
| Parfüm und Schönheitsmittel. | — | — | „ 2 043 918 | „ 2 359 910 |
| Feinseife | — | — | „ 402 495 | „ 503 447 |

Einfuhr nach Werten im ersten Kriegsjahr:

| | 1914 | | 1915 | |
|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | 3. Viertel | 4. Viertel | 1. Viertel | 2. Viertel |
| Ätherische Öle | \$ 674 976 | \$ 653 068 | \$ 739 450 | \$ 734 004 |
| Parfüm und Schönheitsmittel | „ 529 237 | „ 691 295 | „ 550 818 | „ 630 129 |

Einfuhr von Parfüm und Schönheitsmitteln nach Herkunftsländern:

| | 1909 | 1910 | 1911 |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Frankreich | \$ 1 265 975 | \$ 1 044 306 | \$ 1 353 036 |
| Großbritannien | „ 66 133 | „ 56 593 | „ 82 243 |
| Deutschland | „ 60 847 | „ 73 553 | „ 58 450 |
| Japan | „ 14 065 | „ 15 967 | „ 18 539 |
| Italien | „ 9 151 | „ 7 920 | „ 9 090 |
| Österreich-Ungarn | „ 2 836 | „ 5 283 | „ 3 790 |
| Kuba | „ 1 575 | „ 2 038 | „ 832 |
| Belgien | „ 1 313 | „ 856 | „ 2 164 |
| Rußland | „ 730 | „ 3 858 | „ 2 101 |
| Andere Länder | „ 2 988 | „ 4 418 | „ 4 292 |
| Insgesamt | \$ 1 425 613 | \$ 1 214 792 | \$ 1 534,537 |

Nach dem „Bureau of Foreign and Domestic Commerce“ soll allein die Einfuhr von Rosenöl aus Bulgarien 1913 einen Wert von \$ 791 370 gehabt haben, was aber doch wohl etwas zu hoch gegriffen sein dürfte, wenn auch die Vereinigten Staaten der beste Kunde Bulgariens sind.

| Ausfuhr nach Mengen: | 1913 | 1914 (1. Halbjahr) |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Baumwollsaamen | 1 005 077 200 engl. Pfd. | 380 381 761 engl. Pfd. |
| Baumwollsaamenöl | 264 778 781 „ | 216 308 961 „ |
| Kolophonium | 2 605 067 Faß | 1 748 500 Faß |
| Leinsaamen | 869 732 194 engl. Pfd. | 509 415 386 engl. Pfd. |
| Leinsaamenöl | 1 590 771 Gall. (4½ l) | 265 781 Gall. (4½ l) |
| Paraffin, flüssig und fest | 236 046 369 engl. Pfd. | 188 822 971 engl. Pfund |
| Pfefferminzöl | 134 663 „ | 119 037 „ |
| Seife, gewöhnliche | 55 528 279 „ | 59 514 401 „ |
| Talg | 28 234 622 „ | 9 980 066 „ |
| Terpentinöl | 20 024 180 Gall. (4½ l) | 11 118 379 Gall. (4½ l) |

Ausfuhr nach Werten:

| | 1911 | 1912 | 1913 | 1914 (1. Halbjahr) |
|--------------------------------------|-----------|---------|-----------------------|-----------------------|
| | \$ | \$ | \$ | \$ |
| Ätherische Öle | 798 484 | 850 923 | 254 059 ²⁾ | 228 736 ²⁾ |
| Parfüm u. Schönheitsmittel | 1 009 359 | ? | 1 574 710 | 1 513 816 |
| Feinseifen | ? | ? | 2 184 852 | 1 801 226 |

Ausfuhr von Parfüm allein: 1915 = \$ 900 957, 1916 = \$ 1 859 443, wo- von etwa ½ nach Großbritannien und ⅓ nach China.

Ausfuhr von Feinseife nach ihrer Bestimmung:

| | 1909 | 1913 |
|------------------------------------|------------|------------|
| Europa | \$ 464 594 | \$ 553 957 |
| Nord- und Mittel-Amerika | „ 281 633 | „ 536 331 |
| Süd-Amerika | „ 122 766 | „ 517 594 |
| Asien | „ 70 492 | „ 115 582 |
| Australien | „ 162 165 | „ 362 610 |
| Afrika | „ 20 071 | „ 46 589 |

Im Jahre 1912 gingen nach Südamerika für rund 2 Millionen Mark Feinseife,

¹⁾ = ohne Zitronenöl.

²⁾ = ohne Pfefferminzöl.

wovon die reichliche Hälfte von Argentinien und etwa $\frac{1}{11}$ von Chile aufgenommen wurden; in demselben Jahre bezog (Großbritannien für rund $1\frac{3}{4}$ Millionen Mark.

Ausfuhr von Pfefferminzöl im Gewicht und nach Bestimmungsländern:

| | 1911 | 1912 | 1913 |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Großbritannien | 66 120 engl. Pfd. | 69 047 engl. Pfd. | 60 292 engl. Pfd. |
| Deutschland | 39 733 " | 57 266 " | 40 609 " |
| Frankreich | 7 634 " | 13 195 " | 14 272 " |
| Kanada | 3 644 " | 3 749 " | 8 157 " |
| Australien | 2 099 " | 2 148 " | 2 982 " |

Ausfuhr anderer ätherischer Öle (ohne Pfefferminzöl) in Wert und nach Bestimmungsländern:

| | 1911 | 1912 | 1913 |
|--------------------------|-----------|------------|-----------|
| Kanada | \$ 76 713 | \$ 112 457 | \$ 86 758 |
| Deutschland | 79 689 | 60 503 | 62 761 |
| Großbritannien | 106 541 | 45 788 | 56 444 |
| Mexiko | 28 769 | 36 443 | 39 748 |
| Kuba | 12 328 | 16 601 | 19 168 |
| Argentinien | 3 167 | 5 547 | 10 140 |
| Ecuador | 895 | 5 077 | 3 496 |
| Brasilien | 487 | 1 480 | 1 878 |
| Venezuela | 1 540 | 1 449 | 1 531 |

Ausfuhr von Parfüm und Schönheitsmitteln im Jahre 1911 nach den Nachbargebieten und den Philippinen:

| | | | |
|-----------------------|------------|---------------------|-----------|
| Kanada | \$ 203 648 | Mexiko | \$ 22 496 |
| Philippinen | 40 896 | Jamaika | 15 483 |
| Panama | 37 410 | Honduras | 11 510 |
| Kuba | 31 624 | Nicaragua | 11 398 |

Der Wert der Baumwollsamenernte 1910. soll nahezu 500 Millionen Mark erreicht haben, derjenige der Terpentinöl- und Kolophoniumerzeugung rund 150 Millionen Mark. Die Ausfuhr von Pfefferminzöl in den Jahren 1906/13 stellt einen Durchschnittswert von rund M. 1 450 000 dar.

Im Jahre 1917 sollen rund 110 000 t Kokosnußöl hergestellt und 81 500 t eingeführt worden sein, so daß insgesamt nahezu 200 000 t verbraucht worden wären.

Großbritannien.

Die Kunst Wohlgerüche zu bereiten, entwickelte sich besonders unter Elisabeth, die große Vorliebe dafür hegte. Wie sehr ihr Gebrauch und der von Schönheitsmitteln überhaupt aber späterhin Gemeingut wurde, ja überhand nahm, geht aus einem Gesetz von 1770 hervor, wonach Ehen ungültig sein sollten, falls ein Mädchen oder eine Frau einen Mann mit Hilfe von Parfüm, falschem Haar usw. zur Heirat verleitet hätte.

Das Land bringt selbst einige ätherische Öle hervor, besonders Lavendel- und Pfefferminzöl. Sie werden in der Gegend von Mitcham (Surrey) gewonnen wo sich ziemlich ausgedehnte Anpflanzungen befinden. Die von Pfefferminze werden auf etwa 500 Acker = rund 200 ha geschätzt, mit einem Ertrag von 20 000 engl. Pfund jährlich im Werte von M. 600 000.—. Mitcham-Pfefferminzöl wird auch im Ausland, zum Teil aus Voreingenommenheit, höher bewertet als irgendein anderes. Das Lavendelöl verbleibt hauptsächlich im Inland, ist doch „Lavender water“ eines der beliebtesten Parfüme in England.

Ganz besonders hat sich die Seifenindustrie entwickelt, und in keinem anderen Lande gibt es wohl Fabriken, die an die größten englischen heranreichen. Einige wenige Zahlen beweisen das. Lever Bros., in Port Sunlight bei Liverpool, erhöhten Anfang 1919 ihr Betriebsvermögen auf £ 60 Millionen = über $1\frac{1}{5}$ Milliarde Mark,

und Brunner, Mond & Co. arbeiten mit 10 Millionen £ = über 200 Millionen Mark, Beträge, die nicht einmal von den führenden deutschen Anilinfarbenfabriken verzeichnet werden können. Das Gesellschaftsvermögen von Lever Bros. ist zwar wohl erst zur Hälfte eingezahlt (1917 waren es £ 15 202 000), was aber an dem Riesenübergewicht dieser Firma nicht das geringste ändert. Sie hat nicht nur Zweigfabriken in Frankreich (die in Lille sollte wöchentlich 800 t Seife herstellen), China und Australien (vor dem Kriege auch drei in Deutschland, wovon eine mit 6 Millionen Mark Betriebsvermögen), sondern hat es außerdem verstanden sich von dem Fett- und Ölmarkt unabhängig zu machen, indem sie sich ausgedehnte Ländereien auf den Südsee-Inseln (1913 = 200 000 Acker oder 80 800 ha), im Kongostaat, in Liberia usw. sicherte, wo sie für eigene Rechnung Kokospalmen und andere öl- und fettliefernde Pflanzen anbaut. Vielleicht treibt sie auch schon selbst Viehzucht, um eigenen Talg zu haben, und destilliert irgendwo ätherische Öle, um in dieser Hinsicht ebenfalls auf eigenen Füßen zu stehen. Die meisten anderen bedeutenden Seifenfabriken bilden Gruppen, von denen die eine mit Lever Bros. (Lever Bros. umfassen z. Z. vielleicht 80 Firmen), die andere mit Brunner, Mond & Co. in enger Fühlung stehen und von ihnen mehr oder weniger beeinflusst werden. Zwei aus der ersten Gruppe arbeiteten vor dem Kriege mit £ 300 000 (dazu noch Schuldscheine) bzw. £ 425 000, haben aber während der Kriegszeit ihre Betriebsmittel auf 1 Million £ bzw. £ 520 000 erhöht. Trotzdem wird aber auch Seife eingeführt, z. B. 1914 im Gesamtwerte von über 9 Millionen Mark.

Einfuhr von Feinseife:

| 1911 | 1912 | 1913 |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 14 138 cwts. = £ 95 108 | 15 095 cwts. = £ 105 693 | 20 239 cwts. = £ 131 253 |

Einfuhr der wichtigsten ätherischen Öle 1912:

| | | | |
|------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| Bayöl | 1 118 engl. Pfd. | Nelkenöl | 7 873 engl. Pfd. |
| Bergamottöl | 34 527 " | Patschuliöl | 1 577 " |
| Geraniumöl | 7 757 " | Pfefferminzöl | 147 566 " |
| Gingergrasöl | 2 283 " | Pomeranzenöl | 37 226 " |
| Kanangaöl | 3 433 " | Spieköl | 75 156 " |
| Kassiaöl | 20 360 " | Zimtöl | 14 538 " |
| Lavendelöl | 26 516 " | Zitronellöl | 705 419 " |
| Lemongrasöl | 30 634 " | Zitronenöl | 257 414 " |

Ausfuhr von Feinseife:

| 1911 | 1912 |
|--------------------------|--------------------------|
| 80 670 cwts. = £ 383 184 | 82 391 cwts. = £ 404 442 |
| 1913 | 1914 |
| 85 637 cwts. = £ 412 541 | 79 735 cwts. = £ 414 039 |

Ausfuhr von Feinseife nach Bestimmungsländern:

| | 1911 | 1912 |
|-------------------------------|----------|-----------|
| Britisch-Indien | £ 94 045 | £ 107 950 |
| Vereinigte Staaten | " 40 818 | " 40 636 |
| Australien | " 25 417 | " 31 432 |
| Britisch-Süd-Afrika | " 37 053 | " 31 804 |
| Frankreich | " 17 059 | " 20 004 |
| Zeylon | " 16 555 | " 16 201 |
| Neuseeland | " 15 138 | " 15 995 |

Die Ausfuhr von Seife überhaupt hatte 1914 einen Wert von £ 2 180 900,—, wovon für £ 379 000 nach Britisch-Indien ging.

Ausfuhr von:

| Parfüm aus versteuertem Spiritus | Parfüm aus un versteuertem Spiritus | sonstigem Parfüm |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1913 £ 168 400 | £ 111 859 | £ 204 145 |
| 1914 „ 133 388 | „ 84 501 | „ 201 614 |

Ausfuhr von Parfüm nach Bestimmungsländern im Jahr 1912:

| | Parfüm aus ver- steuertem Spiritus | Parfüm aus unver- steuertem Spiritus | Sonstiges Parfüm |
|-----------------------|---------------------------------------|---|------------------|
| Britisch-Indien . . . | £ 26 196 | £ 10 293 | £ 29 718 |
| Frankreich . . . | „ 25 483 | „ 6 773 | „ 5 592 |
| Australien . . . | „ 18 864 | „ 3 753 | „ 37 090 |
| Argentinien . . . | „ 14 960 | „ 30 746 | „ 6 080 |
| Japan . . . | „ 9 040 | — | „ 5 815 |
| Deutschland . . . | — | — | „ 12 888 |
| Rußland . . . | „ 6 378 ₄ | „ 4 303 | „ 6 813 |
| Ägypten . . . | — | „ 4 183 | — |
| Uruguay . . . | — | „ 4 661 | — |

Frankreich.

Schon die Tatsache, daß die Römer Duftstoffe aus Gallien bezogen, deutet auf den frühen Anfang ihrer Herstellung daselbst. Sie hat auch im Laufe der Jahrhunderte, trotz mancher Rückschläge, z. B. unter Heinrich IV., eine bedeutende Rolle gespielt und spielt sie heute noch. Unter Ludwig XII. gründete sich der besondere Ruf der französischen Erzeugnisse im Auslande, und am Hofe Ludwigs XV. wurde ihr Verbrauch auf die Spitze getrieben. Man sagt, daß Frau von Pompadour den damals ungeheuren Betrag von 50 000 Franken jährlich für Parfüm ausgab. Die Revolution verbannte die Parfüme ganz, aber schon zu Anfang des 19. Jahrhunderts sehen wir ihren Gebrauch nicht mehr auf die oberen Zehntausend beschränkt, sondern auch beim Mittelstand recht allgemein. Von da ab hat sich die Parfümindustrie außerordentlich rasch entwickelt und besonders durch umfangreiche Ausfuhr viel zur Hebung des Wohlstandes des Landes beigetragen.

Paris ist der Sitz der Fabriken von Fertigparfüm, und von dort aus geht es in geschmackvollen Fläschchen und diese wieder in oft mit Seide gefütterten Kästchen verpackt in alle Welt, um zu oft fabelhaft hohen Preisen in die Hände der Verbraucher zu gelangen. Die feinsten Rohstoffe zu diesen Wohlgerüchen aber werden in Südfrankreich gewonnen, wo die kleine Stadt Grasse in den Seealpen (zurzeit vielleicht 20 000 Einwohner) fast ausschließlich von diesem Erwerbszweige lebt. Es gibt dort über ein Dutzend bekannte Fabriken, die kleineren gar nicht gerechnet, und in Grasse allein wurden in den letzten zehn Jahren im Durchschnitt verbraucht:

| | |
|--|---|
| 2 000 000 kg Orangenblüten ¹⁾ , | 300 000 kg Tuberosenblüten, |
| 1 500 000 „ Rosenblüten, | 150 000 „ Nelkenblüten, |
| 1 200 000 „ Jasminblüten, | 100 000 „ Kassienblüten ²⁾ , |
| 800 000 „ Mimosenzweige, | 60 000 „ Resedenblüten, |
| 400 000 „ Veilchenblüten, | 50 000 „ Tazettenblüten. |

Das sind Mengen, von denen man sich kaum eine Vorstellung machen kann, aber die ganze Gegend ist ja auch nur ein fast ununterbrochener Blütengarten. Nur Ölbäume stehen dazwischen, denn auch die Gewinnung von Olivenöl wird in ausgedehntem Maße betrieben. Um z. B. die oben angegebenen 1200 t Jasminblüten hervorzubringen, sind mindestens 300 ha Fläche mit 30 Millionen Pflanzen erforderlich, da man den Ertrag eines Hektars mit 100 000 Pflanzen auf etwa 4000 kg schätzt. Da 1916 die Orangenblüten Fr. 1,50, Rosenblüten Fr. 2,50, 1917 die Orangenblüten 2,—, Rosenblüten Fr. 3,50 kg kosteten, so stellen die genannten jährlichen Durchschnittsmengen zusammen genommen Werte dar von 6¾ (1916) und 9¼ (1917) Millionen Franken.

Im Departement Var sind etwa 3000 ha mit Veilchen, Hyazinthen, Maiglöckchen, Mimosa, Nelken und Rosen bepflanzt, und rund 8000 Arbeiter finden dabei Be-

¹⁾ 1914 = 2 500 000 kg.²⁾ der Mimosa ähnlich.

schäftigung. Die Erntezeit geht von Oktober bis April/Mai, in welchen beiden letzten Monaten die gesammelten Blüten ausschließlich zur Parfümerzeugung verwendet werden. Der Wert des Ertrages wird auf 18 Millionen Franken jährlich geschätzt.

Besonders wichtig ist auch der in den Bergen wild wachsende Lavendel, der gewöhnlich an Ort und Stelle verarbeitet wird, meist in sog. Wanderdestillieren. Die deutsche Firma Schimmel & Co. hatte eigens zur Herstellung von Lavendelöl eine Zweigfabrik in Barrême (Basses-Alpes), in der alljährlich gegen 800 t Lavendelblüten verarbeitet wurden. Schon seit einer Reihe von Jahren begnügt man sich nicht mehr mit der wilden Pflanze, sondern baut Lavendel im großen an. Im Departement Vaucluse z. B. waren 1914 gegen 4000 ha damit bepflanzt.

Als eine der Grasser Fabriken (Antoine Chiris) sich vor dem Kriege mit einer anderen in Cannes (Jeancard) verschmolz, wurde das Betriebsvermögen auf 14 Millionen Franken festgesetzt. Die Bedeutung einer der größten anderen Fabriken sei durch folgende Zahlen veranschaulicht:

Jährlich verarbeitete Blütenmengen:

| | |
|--------------------------|--------------------------|
| 300 000 kg Rosenblüten, | 65 000 kg Jasminblüten, |
| 200 000 „ Orangenblüten, | 60 000 „ Veilchenblüten, |
| 250 000 „ Geraniumkraut, | 10 000 „ Resedenblüten. |

Während der Blütenerte arbeitet die gesamte Bevölkerung in den Fabriken, von den kaum die Schule besuchenden Kindern bis zu den ältesten Greisen und Greisinnen. Da es vorkommt, daß in einer großen Fabrik an einem Tage 20 000 kg Rosen und ebensoviel Orangenblüten angeliefert werden, deren Verarbeitung sich des Welkens wegen nicht aufschieben läßt, so wird in der 2—3 Wochen dauernden Hauptzeit oft vom frühesten Morgengrauen bis Mitternacht gearbeitet. Südfrankreich stellt alljährlich her: rund 100 t Lavendelöl im Werte von etwa 3 Millionen Franken, 25 t Spieköl = $\frac{1}{4}$ Million Franken, 2—3000 kg Geraniumöl = Fr. 180 270 000.—. Der Verbrauch von Alkohol in der Parfümerie wird für 1912 mit 10 696 hl angegeben.

Die Seifensiederei hat, wie die Herstellung fetter Öle, ihren Hauptsitz in Marseille, wo es etwa 50 Seifenfabriken gibt.

| | | | |
|---|--------|--------|--------|
| Einfuhr alkoholischer Parfümerien: | 1913 | 1914 | 1915 |
| Menge in hl | 246 | 77 | 25 |
| Wert in 1000 Franken | 148 | 106 | 15 |
| Einfuhr alkoholfreier Parfümerien: | | | |
| Menge in Doppelzentnern | 20 864 | 23 002 | 76 395 |
| Wert in 1000 Franken | 1 157 | 1 353 | 4 431 |
| Einfuhr synthetischer Riechstoffe: | | | |
| Menge in Doppelzentnern | 1 158 | 537 | 439 |
| Wert in 1000 Franken | 1 429 | 781 | 1 144 |
| Einfuhr von Rosenöl: | | | |
| Menge in kg | 1 701 | 745 | 1 930 |
| Wert in 1000 Franken | 3 742 | 1 639 | 4 396 |
| Einfuhr von Geranium- und Ylang-Ylang-Öl: | | | |
| Menge in Doppelzentnern | 875 | 856 | 803 |
| Wert in 1000 Franken | 4 486 | 4 710 | 4 419 |
| Einfuhr anderer ätherischer Öle: | | | |
| Menge in Doppelzentnern | 5 937 | 4 521 | 4 853 |
| Wert in 1000 Franken | 20 780 | 15 824 | 16 986 |
| Ausfuhr alkoholischer Parfümerien: | | | |
| Menge in hl | 16 973 | 11 290 | 9 040 |
| Wert in 1000 Franken | 9 505 | 6 774 | 5 424 |
| Ausfuhr alkoholfreier Parfümerien: | | | |
| Menge in Doppelzentnern | 30 243 | 22 594 | 25 152 |
| Wert in 1000 Franken | 10 282 | 8 134 | 9 055 |
| Ausfuhr synthetischer Riechstoffe: | | | |
| Menge in Doppelzentnern | 147 | 285 | 218 |
| Wert in 1000 Franken | 165 | 416 | 249 |

Ausfuhr von Geranium- und Ylang-Ylang-Öl:

| | | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| Menge in Doppelzentnern | 81 | 70 | 167 |
| Wert in 1000 Franken | 356 | 319 | 735 |
| Ausfuhr anderer ätherischer Öle: | | | |
| Menge in Doppelzentnern | 10 905 | 6 610 | 4 628 |
| Wert in 1000 Franken | 30 534 | 18 508 | 12 958 |

Da Postsendungen nicht in der Statistik enthalten sind, dürften sich die Mengen und Werte noch wesentlich erhöhen.

Wie groß der Einfluß des Krieges gewesen ist, zeigt z. B. die Einfuhr von Parfüm und Seifen aus England, die nach französischen Angaben von knapp $1\frac{3}{4}$ Millionen im Jahre 1914 auf mehr als 7 Millionen Franken 1915 emporgeschnellt ist.

Deutschland.

Die Römer schon sollen Seife aus Deutschland bezogen haben, aber es ist wohl kaum anzunehmen, daß es ein Erzeugnis gewesen ist, wie wir es unter diesem Namen verstehen. Wahrscheinlich hat es sich nur um ein Gemisch von fettem Öl und Holzasche gehandelt. Immerhin scheinen also die Anfänge der Seifenherstellung sehr weit zurückzuliegen, während die Bereitung von Duftstoffen und anderen Schönheitsmitteln, genau so wie die Destillation ätherischer Öle, sich kaum weiter als bis Ende des 15. Jahrhunderts zurückverfolgen läßt. So genoß im 16. Jahrhundert großen Ruf das sog. „Ungarische Wasser“, durch Destillation von Rosmarin mit Weingeist gewonnen; es wurde abgelöst durch den „Karmelitergeist“, dem Melisse und Lavendel den Wohlgeruch gaben. Schließlich kam zu Anfang des 18. Jahrhunderts das Kölnische Wasser (Eau de Cologne) auf, das noch heute genau solchen Ruf genießt wie damals, als Wohlgeruch, als Heilmittel, ja man sagt sogar als Getränk. Eine andere Kunde von der Verwendung von Wohlgerüchen, in diesem Falle einem Räuchermittel, ist die Überlieferung, daß Anton Fugger Schultscheine Karls V. in einem Zimtfeuer verbrannt habe.

Die Erzeugung von Schönheitsmitteln aller Art und die Vorbereitung der Rohstoffe dazu ist sehr bedeutend und über das ganze Reich verbreitet, doch läßt sich feststellen, daß die größten Betriebe oft in einer bestimmten Gegend oder Stadt zusammentreffen. So haben die Ölmühlen ihren Hauptsitz in Harburg, die Fabriken ätherischer Öle in Leipzig und Umgebung, die Seifenfabriken in Frankfurt a. M. und Offenbach.

Nach der Gewerbestatistik von 1907 gab es an Kerzen-, Seifen- und Ölfabriken usw. 24 Aktiengesellschaften mit M. 53 570 000.— Betriebsvermögen und 190 Gesellschaften m. b. H. mit M. 48 659 000.—. Bei 12 der Aktiengesellschaften betrug der 1909/10 verteilte Gewinn 10% auf 41 Millionen Mark gegen reichlich 8% auf 39 Millionen Mark im Jahre vorher. Über die Betriebe in Privatbesitz stehen ähnliche Angaben nicht zur Verfügung. Leider ist in Friedenszeiten nie eine Statistik geführt worden über den Anteil an der Einfuhr von fetten Ölen, Fetten oder Rohstoffen dazu, der in der Seifensiederei verarbeitet wurde, ebensowenig wie über ihren Verbrauch an Soda, Harz, Leim usw. Jedenfalls ist sie aber stark auf das Ausland angewiesen, wie der Krieg uns so schwer hat empfinden lassen, denn zu was für Ersatz hat man da oft greifen müssen, bis schließlich von Seife nur noch der Name übrig war. Erst während des Krieges hat man ermittelt, daß vorher jedes Jahr durchschnittlich gegen $\frac{1}{4}$ Million Tonnen Fette, fette Öle und Harze zu Seife verarbeitet worden sind. Den Sodaverbrauch darf man auf vielleicht 35 000 t kalzinierter Ware jährlich schätzen.

Um bei einigen wichtigen Rohstoffen der Seifensiederei die Wirkungen der mit dem Kriege verbundenen Absperrung Deutschlands zu zeigen, seien folgende Beispiele herausgegriffen:

| Preise | Ende Juli 1914 | Anfang November 1914 | 1915 | 1916 |
|----------------------|----------------|----------------------|----------|-----------|
| Technische Talge . | M. 65.— | M. 95.— | M. 380.— | M. 1000.— |
| Leinöl | „ 55.— | „ 80.— | „ 350.— | „ 1200.— |
| Kokosöl | „ 80.— | „ 140.— | „ 400.— | „ ? |
| Palmkernöl | „ 70.— | „ 135.— | „ 400.— | „ ? |
| Kokosölfettsäure . | „ 65.— | „ 115.— | „ 350.— | „ 1200.— |

Was die übrige Industrie der Schönheitsmittel anlangt, so tappt man ebenso im Dunkeln hinsichtlich ihres Verbrauchs an Alkohol, sonstigen Lösungsmitteln und ähnlichen in großen Mengen verbrauchten Grundstoffen.

In dieser Richtung läßt sich das Gebiet der Herstellung ätherischer Öle und künstlicher Riechstoffe besser überblicken. Auf Grund statistischer Unterlagen und vorsichtiger Schätzung darf man annehmen, daß die Einfuhr von ätherischen Ölen und Rohstoffen dazu, die fast zu $\frac{9}{10}$ aus dem Ausland und besonders von Übersee stammen, sowie von künstlichen Riechstoffen, vor dem Kriege rund 40 Millionen Mark wert war, während die Ausfuhr der damit hergestellten Fertigwaren (80 Millionen Mark), zusammen mit den von den Fabriken ätherischer Öle und künstlicher Riechstoffe unmittelbar ausgeführten Erzeugnissen (24 Millionen Mark) mehr als das Zweieinhalbfache ausmachten. Andererseits dürfte der Gesamtumsatz der Betriebe dieses Industriezweigs im Leipziger Bezirk allein (Innen- und Außenhandel) mit etwa 40 Millionen Mark anzusetzen sein. Für den größten davon, der zugleich auch der bedeutendste seiner Art in der ganzen Welt sein dürfte, Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig (siehe auch S. 702), seien hier einige Zahlen angeführt:

120 ha Fläche, wovon 25 ha für Fabrikzwecke, 35 ha zum Anbau von Rosen, Wermut, Muskateller-Salbei, Ysop, Angelika, Veilchen usw. 4000 cbm täglicher Wasserverbrauch (soviel wie eine Stadt von 50 000 Einw.), 150 t täglicher Kohlenverbrauch, 16 Chemiker, über 100 Angestellte, gegen 300 Arbeiter.

Durchschnittlich im Jahre verarbeitete Mengen einiger Rohstoffe. 150 t Ajowan-saat (Thymol), 700 t Fenchelsamen, 300 t Gewürznelken und Nelkenstiele (Eugenol, Vanillin), 200 t Kampferöl (Safrol usw.), 250 t Rosenblüten (eigener Ernte), 200 t Sandelholz, ostind., 200 t dgl., westind., 250 t Zedernholz und 100 t Zimt.

Über Deutschlands Ein- und Ausfuhr geben nachstehende Zahlen Aufschluß:

| Einfuhr von Erdnüssen: | 1912 | | 1913 | |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | t | 1000 M. | t | 1000 M. |
| insgesamt | 69 870 | 18 782 | 98 085 | 28 162 |
| aus Britisch-West-Afrika | 4619 | 1 293 | 23 874 | 7 401 |
| Französisch-West-Afrika | 21 758 | 5 004 | 30 960 | 7 895 |
| Britisch-Indien | 25 820 | 7 230 | 21 505 | 6 021 |
| Einfuhr von Sesam: | | | | |
| insgesamt | 99 282 | 35 522 | 116 039 | 43 711 |
| aus Britisch-Indien | 19 650 | 6 878 | 32 024 | 11 849 |
| China | 75 939 | 27 338 | 79 060 | 30 043 |
| Einfuhr von Leinsaat: | | | | |
| insgesamt | 330 093 | 104 815 | 560 428 | 129 693 |
| aus Argentinien | 173 273 | 54 581 | 429 664 | 98 823 |
| Britisch-Indien | 69 802 | 24 431 | 69 287 | 16 629 |
| Einfuhr von Baumwollsaamen: | | | | |
| insgesamt | 214 097 | 35 213 | 219 797 | 37 284 |
| aus Ägypten | 192 070 | 31 691 | 207 838 | 35 333 |
| Einfuhr von Palmkernen: | | | | |
| insgesamt | 261 408 | 99 327 | 103 996 | 235 921 |
| aus Britisch-West-Afrika | 231 463 | 87 956 | 206 145 | 90 704 |
| Togo und Kamerun | 15 635 | 5 984 | 17 167 | 7 726 |
| Einfuhr von Kopra: | | | | |
| insgesamt | 183 258 | 96 019 | 196 598 | 121 929 |
| aus Britisch-Indien | 37 728 | 20 373 | 53 392 | 33 637 |

| | | | | |
|--|--------|---------|--------|---------|
| Zeylon | 33 663 | 17 841 | 27 625 | 17 680 |
| Niederländisch-Indien | 76 657 | 39 861 | 81 009 | 49 416 |
| Deutsche Südsee-Inseln | 9 400 | 4 816 | 10 783 | 6 686 |
| Einfuhr von Paraffin: | | | | |
| insgesamt | 18 853 | 10 929 | 16 954 | 10 170 |
| aus Österreich-Ungarn | 6 066 | 3 517 | 5 003 | 3 002 |
| den Vereinigten Staaten | 9 612 | 5 572 | 8 713 | 5 227 |
| Seife: | | | | |
| | 1912 | | 1913 | |
| | t | 1000 M. | t | 1000 M. |
| Einfuhr | 417 | 696 | 457 | 799 |
| Ausfuhr, insgesamt | 4 645 | 6 033 | 4 620 | 6 508 |
| nach Großbritannien | 379,8 | — | 444,6 | — |
| Niederländisch-Indien | 550,8 | — | 493,9 | — |
| Schweiz | 916,3 | — | 415,3 | — |
| Belgien | 282,6 | — | 336,7 | — |
| Australien | 180,1 | — | 248,1 | — |
| Österreich-Ungarn | 205 | — | 238,8 | — |
| Holland | 206,7 | — | 238 | — |
| China | 246,8 | — | 119,6 | — |
| Glyzerin, roh und gereinigt: | | | | |
| Einfuhr | 7 064 | 8 539 | 6 481 | 7 841 |
| Ausfuhr | 6 067 | 8 120 | 6 174 | 7 984 |
| Einfuhr von Terpentinöl, Harzöl usw. | | | | |
| Einfuhr, insgesamt | 30 455 | 19 164 | 35 029 | 20 958 |
| aus den Vereinigten Staaten | 23 639 | 15 365 | 26 996 | 16 467 |
| Ätherische Öle: | | | | |
| Einfuhr, insgesamt | 1 467 | 22 586 | 1 460 | 27 778 |
| aus China | 145 | 1 309 | 184 | 1 564 |
| Japan | 691 | 2 533 | 504 | 5 223 |
| den Vereinigten Staaten | 190 | 4 850 | 137 | 4 259 |
| Niederländisch-Indien | 55 | 592 | 96 | 1 151 |
| Britisch-Indien | 38 | 716 | 54 | 1 074 |
| Frankreich | 73 | 4 082 | 92 | 5 954 |
| Großbritannien | 50 | 4 175 | 38 | 2 625 |
| Bulgarien | 2 | 2 240 | 1 | 2 100 |
| Ausfuhr, insgesamt | 726 | 9 650 | 1 074 | 15 661 |
| nach Frankreich | 78 | 1 018 | 102 | 1 562 |
| Großbritannien | 68 | 1 028 | 115 | 1 446 |
| Österreich-Ungarn | 70 | 1 041 | 90 | 1 694 |
| Rußland | 75 | 1 254 | 100 | 1 980 |
| Japan | 36 | 578 | 41 | 689 |
| den Vereinigten Staaten | 129 | 1 263 | 271 | 3 677 |
| Künstliche Riechstoffe: | | | | |
| Einfuhr | 18 | 359 | 23 | 450 |
| Ausfuhr | 579 | 5 122 | 673 | 6 289 |
| Kölnisches Wasser: | | | | |
| Ausfuhr, insgesamt | 889 | 3 271 | 898 | 3 533 |
| nach Großbritannien | 254 | — | 233 | — |
| Britisch-Indien | 103 | — | 104 | — |
| Andere äther- oder alkoholhaltige Riech- und Schönheitsmittel, Auszüge und Wässer, | | | | |
| Kopf-, Zahn- und Mundwässer: | | | | |
| Einfuhr ¹⁾ | 53 | 381 | 54 | 395 |
| Ausfuhr, insgesamt | 1 817 | 4 858 | 2 239 | 5 378 |
| nach Niederländisch-Indien | 456 | — | 707 | — |
| Britisch-West-Afrika | 199 | — | 301 | — |
| China | 37 | — | 82 | — |
| Ägypten | 48 | — | 57 | — |
| Türkei | 56 | — | 47 | — |
| Italien | 41 | — | 39 | — |
| Australien | 46 | — | 39 | — |
| Holland | 34 | — | 37 | — |

¹⁾ auch Kölnisches Wasser.

Puder, Schminken, Zahnpulver und andere nicht besonders genannte Riech- und Schönheitsmittel:

| | | | | |
|-----------------------------------|-----|-------|-----|-------|
| Einfuhr ¹⁾ | 95 | 881 | 113 | 1 046 |
| Ausfuhr, insgesamt | 608 | 2 311 | 708 | 3 029 |
| nach Großbritannien | 50 | — | 76 | — |
| Rußland | 61 | — | 39 | — |
| den Vereinigten Staaten | 41 | — | 30 | — |
| Argentinien | 27 | — | 33 | — |
| Italien | 37 | — | 49 | — |

Aus dem Berliner Konsulatsbezirke wurden nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika ausgeführt: 1911 für \$ 50 747,—, 1912 für \$ 47 593,— Parfüm und Schönheitsmittel; aus dem Leipziger Konsulatsbezirke allein an ätherischen Ölen: 1910 = \$ 215 011,—, 1911 = \$ 289 368,—, 1912 = \$ 363 046,—.

Die wechselseitigen Beziehungen von Deutschland, Österreich-Ungarn und Großbritannien im Handel mit ätherischen Ölen werden durch folgende Angaben des „British Board of Trade Bulletin“ veranschaulicht:

| | |
|------------------------------------|-----------|
| Ausfuhr aus Deutschland (1912) . . | £ 482 500 |
| „ „ Österreich-Ungarn (1913) „ | 78 270 |
| „ „ Großbritannien (1913) . „ | 111 500 |

Von den deutschen Ausfuhren gingen (1912):

| |
|----------------------------------|
| £ 52 050 nach Österreich-Ungarn, |
| „ 51 400 „ Großbritannien. |

Von den österreichisch-ungarischen Ausfuhren gingen (1913):

| |
|----------------------------|
| £ 50 170 nach Deutschland, |
| „ 3 120 „ Großbritannien. |

Von den großbritannischen Ausfuhren gingen (1913):

| |
|------------------------------|
| £ 20 800 nach Deutschland, |
| „ 1 800 „ Österreich-Ungarn. |

Benützte Quellen:

- Berichte der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig.
 Gildemeister und Hoffmann, Die Ätherischen Öle, 2. Aufl., Verlag von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig.
 Jahrbuch der Weltwirtschaft von Richard Calwer (1912), Verlag von Gustav Fischer, Jena.
 Nachrichten für Handel, Industrie und Landwirtschaft, herausgegeben vom Reichsamt des Innern, Berlin.
 Die Seife, Verlag „Die Seife“, Wien.
 Der Seifenfabrikant, Verlag von Julius Springer, Berlin.
 Seifensiederzeitung, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky, Augsburg.
 Statistisches Jahrbuch des Deutschen Reichs, Verlag von E. S. Mittler & Sohn, Berlin.
 Weltwirtschaftliche Nachrichten aus dem Institut für Seeverkehr und Weltwirtschaft, Kiel.
 Paul Hubert, Plantes à Parfums, Verlag von H. Dunod & E. Pinet, Paris.
 La Parfumerie Moderne, Verlag von R. M. Gattefossé, Paris.
 S. Piesse, Histoire des Parfums, Verlag von J.-B. Baillière & Fils, Paris.
 The American Perfumer, Verlag der Perfumer Publishing Co., Newyork.
 The Perfumery and Essential Oil Record, Verlag von John C. Umney, London.
 Bibliothek für Volks- und Weltwirtschaft „Gobus“, Wissenschaftliche Verlagsanstalt Leipzig-Dresden.

¹⁾ auch wohlriechende, nicht äther- und alkoholhaltige Wässer.

Kapitel 34.

Die Ausstattung der Kosmetika und ihre kommerzielle Verwertung.

Von Dr. F. Winter-Wien.

Soweit es sich nicht um „ex tempore“ z. B. im Handverkauf der Apotheken erzeugte Kosmetika handelt und in allen Fällen, wo kosmetische Mittel als Produkte der weitverzweigten Schönheitsmittel-Industrie zur regelmäßigen Körperpflege in den Handel kommen, spielt die Ausstattung dieser Artikel eine ganz erhebliche Rolle, eine Tatsache, der leider in vielen Fällen nicht genügend Rechnung getragen zu werden scheint und deren Wichtigkeit speziell vom Standpunkte einer rationalen, kommerziellen Verwertung und auch aus rein ästhetischen Gründen näher zu erläutern Zweck der vorliegenden Abhandlung sein soll.

Charlataneske Anpreisungen aufdringlichster Art sind natürlich als verwerflich zu bezeichnen, womit aber keineswegs gesagt sein soll, daß der Fabrikant kosmetischer Mittel sein Licht unter den Scheffel stellen und damit auch die dezent durchgeführte Anpreisung gewisser günstiger Einflüsse des betreffenden Kosmetikums gänzlich unterlassen solle. So sehr wir also im Rahmen vorliegenden Werkes, das rein wissenschaftliche und damit naturgemäß auch „nüchterne“ Moment, bei der Besprechung resp. Durchführung der Fabrikationsmethode in den Vordergrund gerückt haben, so kann und darf sich jedoch die Nüchternheit der Auffassung nicht allzu sehr auf das kommerziell so wichtige Gebiet der Ausstattung der Kosmetika übertragen, da, vom Standpunkte des Industriellen dieser wichtigen Branche aus, doch neben der einwandfreien und sachgerechten Zusammensetzung der Kosmetika selbst, vor allem die Absatzmöglichkeit der Ware ins Gewicht fallen muß.

Es spielen also, die zweckmäßige Ausstattung der kosmetischen Handelsartikel betreffend, zahlreiche Momente ganz spezieller Natur mit, die dem rein wissenschaftlichen Moment sehr ferne stehen und die eben nur durch eine längere Betätigung in dieser Spezialbranche erworben werden können. Es ist naturgemäß sehr schwer, in dieser Richtung konkrete Vorschläge zu machen und ganz unmöglich, bestimmte, absolut geltende Regeln aufzustellen, weil die Auffassung einer Packung, bestimmt zur Ausstattung eines kosmetischen Artikels, meist rein individuell empfunden wird, ebenso wie der Beifall einer solchen Ausstattung seitens des Abnehmers auch von einem gewissen individuellen Empfinden abhängt. Andererseits aber können die in so vielseitiger Form und Art in Handel befindlichen Kosmetika bzw. Parfümeriewaren, bezüglich ihrer Ausstattung nicht in gleicher

Weise behandelt werden und müssen je nach der Art des Konsums (Massenartikel oder Luxusware) ganz andere Gesichtspunkte zur Geltung kommen, die im nachstehenden eingehender beleuchtet werden sollen.

Die gewiß bedauerliche Tatsache, daß so manches wirklich gute und geschickt kombinierte kosmetische Mittel sich nicht einzuführen vermochte, mangels einer geeigneten Ausstattung und einer vielleicht zu nüchternen, nichtssagenden Gebrauchsvorschrift, während effektiv minderwertige Produkte solcher Art in gefälliger Aufmachung und entsprechend angepriesen, großen Absatz fanden, erhellt zur Genüge, daß das Wort Malepeyres: „Tout produit de parfumerie quelque parfait qu'il soit, sera toujours un mauvais produit s'il est mal présenté“ nur allzu wahr ist.

Es liegt also auf der Hand, daß ein wirklich gutes Produkt in entsprechender Ausstattung und mit einer Gebrauchsanweisung versehen, die alle Vorteile seiner Anwendung ins rechte Licht rückt, auf die Dauer einem Konkurrenzprodukt minderwertiger Beschaffenheit überlegen sein muß. Das rein wissenschaftliche Moment ihrer Herstellung kann hier bei den Kosmetikis keine Rolle spielen, ausgenommen die zweckmäßige Wahl der Art des eigentlichen Behälters, worauf wir sogleich zurückkommen werden, ganz im Gegenteil kann eine zu nüchterne, wissenschaftlich seriöse Auffassung auch des Vertriebes kosmetischer Mittel, die nur streng begründete Vorzüge unzweifelhafter Art anerkennen, und in jeder Anpreisung eine unwürdige, charlataneske Reklame erblicken will, für den Absatz der kosmetischen Mittel geradezu unheilvoll wirken, was durchaus kein Vorwurf gegen den Wissenschaftler, aber eine Warnung für den Geschäftsmann sein soll.

Vergessen wir also nicht, daß neben einem gesunden künstlerischen Empfinden und der durchaus nötigen Anpassungsfähigkeit an den Geschmack und die Wünsche des kaufenden Publikums, dem Erzeuger und Verkäufer kosmetischer Mittel eine gewisse Großzügigkeit eigen sein muß, die ihn befähigt, sich über Bedenken kleinlicher Art hinwegzusetzen, wenn er glaubt, sich auch einmal kleiner harmloser Übertreibungen der Wirkung seiner kosmetischen Mittel leisten zu müssen, die übrigens gang und gäbe sind.

Wir kommen nun zur Besprechung der eigentlichen Ausstattung der kosmetischen Artikel.

Wahl und Form des Behälters.

Abgesehen von der dekorativen Seite der Ausstattung selbst ist zunächst die Wahl eines geeigneten Behälters erforderlich, der, der Eigenart des Produktes entsprechend, zunächst ohne Rücksicht auf die natürlich ebenfalls sehr wichtige gefällige und gleichzeitig praktische Form zu wählen ist, da er auch der wichtigen Aufgabe, das kosmetische Mittel möglichst lange in unverändertem Zustande zu erhalten, gerecht werden muß. Zwecks Auswahl eines geeigneten Behälters im angedeuteten Sinne ist also eine genaue Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Produktes erforderlich, um beispielsweise zu verhüten, daß ein zunächst trockenes, aber hygroskopisches Pulver in Pappschachteln oder Papieremballagen zum Verkaufe kommt, oder ein sich mit Metallen zersetzendes Präparat in metallene Behälter (Tuben) eingefüllt wird oder mit Metalldeckeln in Berührung kommt. Bei allen Präparaten, die einen großen Wasser- oder Alkoholgehalt haben, ist besonderes Gewicht auf hermetisch schließende Gefäße zu legen, während gewisse Kosmetika, die sich beim Lagern trüben, die überhaupt nicht klar filtriert werden können oder die sich unter dem Einfluß des Lichtes zersetzen, nur in undurchsichtigen Behältern resp. solchen aus mattem oder dunklem Glase abgegeben werden

müssen. Möglichst hermetisch schließende Behälter sollten überhaupt allgemein angewendet werden, um auch bei nicht verdunstenden Präparaten das Eindringen des Staubes und sonstige Verunreinigungen zu vermeiden. Abgesehen von diesen Eigenschaften soll der Behälter auch in seiner Form dem Auge gefällige Linien aufweisen und auch dem Verwendungszwecke des Kosmetikums entsprechend handlich sein, so ist beispielsweise bei Creme- und Pomadetiégeln darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Öffnung auch ein bequemes Entnehmen des Produktes beim Gebrauch gestattet, also nicht etwa zu eng ist. Zu berücksichtigen ist ferner, daß diese Gefäße eine genügend breite Basis haben, um nicht beim leisesten Anstoß umzufallen, eine Eigenschaft, die man eigentlich bei den im Handel befindlichen Gefäßen als selbstverständlich voraussetzen sollte, was aber bei mehr oder minder bizarren Gefäßen, wie sie bisweilen auf den Markt kommen, leider nicht immer der Fall ist.

Originelle, wirklich praktische, die Anwendung erleichternde Gefäßformen oder Verschlüsse sind sehr wichtig und zu empfehlen; man hüte sich aber vor der beinahe krankhaft zu nennenden Sucht unserer Tage, sozusagen Über-Originelles (Noch-nie-Dagewesenes) zu bringen und sich in wahren Formenorgien zu ergehen, die das Auge, den gesunden Sinn und nicht zuletzt den guten Geschmack beleidigen. Dieser Satz hat allgemein gültige Anwendung auf alle Arten von Ausstattungsmaterial und ist wohl auf keinem Gebiete gewissen klassischen Überlieferungen so sehr Rechnung zu tragen, als auf dem Gebiete des Verkaufes kosmetischer Artikel, so sehr auch gerade hier wirklich praktische und dezent wirkende originelle Ideen dankbar und nicht zuletzt auch einträglich sind. Wir kommen auf diesen Punkt später nochmals zurück, wenn wir uns mit der dekorativen Ausstattung beschäftigen werden. Auch die Wahl des Flaschenverschlusses namentlich zwischen eingeschliffenem Stöpsel oder Korkstöpsel ist nicht ohne Belang und kann der eine oder der andere in manchen Fällen durchaus nicht angebracht sein. So ist der eingeschliffene Glasstöpsel bei Präparaten, die sehr bald ein Festsitzen des Glasstöpsels verursachen würden (Harzlösungen usw.) zu vermeiden, während der Korkverschluß wieder bei manchen gefärbten Lösungen farbenentziehend wirken kann oder aber den Geruch derselben in ungünstigem Maße beeinflusst. Bei Verwendung von Glasstöpseln versteht es sich von selbst, daß dieselben wirklich gut eingeschliffen sein müssen und nach dem Eindrehen dicht abschließen, es ist also sorgfältig darauf zu achten, daß ein Vertauschen der Glasstöpsel untereinander beim Waschen der Flaschen nicht stattfinden kann.

Dekorative Ausstattung.

Dieser Abschnitt ist von besonderer Bedeutung und verdienen die hier beleuchteten Gesichtspunkte unserer Ansicht nach um so größerer Aufmerksamkeit, als man leider in unserer einheimischen Industrie feststellen kann, daß hier noch sehr viel gesündigt wird und die auf die dekorative Seite der Ausstattung der Kosmetika und Parfümeriewaren zu verwendende Aufmerksamkeit gewöhnlich als überflüssig, unbedeutend und zeitraubend betrachtet wird.

Zunächst, abgesehen von dem rein ästhetischen Moment, welches hier eine bedeutende Rolle zu spielen berufen ist, muß jeder kosmetische Artikel, der eine besondere Anwendungsvorschrift für den Verbrauch nötig macht, eine solche, entweder auf der Etikette oder dem beiliegenden Prospekt enthalten, und zwar muß diese Anweisung in klarer und deutlicher Form redigiert sein, um eine wirklich sachgemäße Anwendung zu ermöglichen. Dies gilt in ganz besonderem Maße von gewissen Kosmetiken, ganz besonders z. B. den Haarfärbemitteln, bei denen eine unklar gehaltene Gebrauchsanweisung für den Verbraucher äußerst unliebsame

Überraschungen zur Folge haben kann und damit natürlich auch für den Erzeuger, über den sich die Vorwürfe des Konsumenten ergießen und dessen Spezialität oft schon einzig und allein wegen eines schlecht redigierten Prospektes dem Mißerfolg geweiht sein kann. Hinweise auf gewisse Vorzüge der Mittel, möglichst auf der Etikette selbst sind absolut notwendig, ein Umstand, auf den wir bereits früher hinzuweisen Gelegenheit hatten.

Allein maßgebend für die mehr oder minder glücklich getroffene Ausstattung eines kosmetischen Artikels kann natürlich nur neben dem individuellen Empfinden des Fabrikanten und gewissen klassischen Überlieferungen, auch die Geschmacksrichtung der Kundschaft sein, es ist also das größte Gewicht darauf zu legen, daß der Erzeuger sich allen diesen Gesichtspunkten anzupassen sucht. Es ist jedenfalls eine feststehende Tatsache, daß, abgesehen von gewissen Spezialitäten und Massenartikeln, die auch beispielsweise Plakatreklame und Anwendung lebhafter Farben erfordern, die Dezenz des Kolorits, die diskrete, angenehm ruhig wirkende Feinheit der Linien die Grundlagen für eine wirklich feine und in jeder Beziehung gediegene Ausstattung der kosmetischen Mittel darstellen dürften, wobei eine gesunde Originalität der Zusammenstellung, trotz dieser so ziemlich als feststehend geltenden Regel, auch innerhalb dieses Rahmens noch sehr wirkungsvoll zum Ausdrucke kommen kann. Vorbildlich in dieser Beziehung waren bisher die kosmetischen Mittel und Parfümerien französischen Ursprunges, die, abgesehen von Geheimmitteln und Pfüscherprodukten gewisser Charlatane, auch qualitativ als vorbildlich gelten können, und es hat der Anklang der französischen Parfümeriewaren und kosmetischen Artikel, auch in bezug auf künstlerisch einfache und geschmackvolle Ausstattung bewiesen, daß auch die große Mehrzahl des gebildeten Publikums für diese Richtung stets empfänglich ist. Sehr dankbare Motive für die dekorative Ausstattung liefern die klassischen Stile der Antike, der Renaissance, Barock u. a., auch Reproduktionen alter Miniaturen sind sehr wirkungsvoll.

Phantastische, ultramoderne, in schreienden, beinahe unmöglichen Farben gehaltene Motive, eckige unharmonische, kindlich naive Zeichnungen gewisser Kunstrichtungen sind zu verwerfen, obwohl, was leider festgestellt werden muß, solche Ausstattungen im einheimischen Handel mit Parfums und Kosmetiken immer wieder versucht werden, mit welchem Erfolg, wollen wir dahingestellt sein lassen. Hingegen versteht eine gute moderne Originalität sehr glückliche Effekte hervorzubringen.

Leider kann, was speziell unsere einheimische Industrie der kosmetischen Mittel und Parfümerien anlangt, vielen Erzeugern der Vorwurf nicht erspart bleiben, daß sie in der Ausstattung ihrer Artikel keine glückliche Hand gehabt haben und hartnäckig daran festzuhalten scheinen, mit grell-bunten Etiketten und bizarren Formen der Behälter eine sogenannte reklametechnische Wirkung ausüben zu wollen, von der sie sich eine besondere Anziehungskraft auf das kaufende Publikum versprechen, ein Umstand, der leider noch dazu beigetragen haben dürfte, daß der doch wissenschaftlich sehr gut fundierten und sonst so vorzüglich organisierten deutschen Industrie der Erzeugung kosmetischer Mittel, auf dem Weltmarkte und leider selbst im Inlande der durchschlagende Erfolg bisher versagt geblieben ist. Abgesehen von der Ausstattung des Behälters spielt auch die Farbe des Produktes selbst in vielen Fällen eine sehr wichtige Rolle, und muß man darauf bedacht sein, dem Konsumenten das Produkt in einer ihm zusagenden Farbe zu liefern, die selbstverständlich, abgesehen von kräftigeren Färbungen von Zahnpasten, Mundwassern, Eau de Quinine und dergleichen stets in zarten, dem Auge wohlgefälligen Nuancen gehalten sein soll, ganz abgesehen davon, daß diese nur aus rein äußerlichen Gründen gefärbten Kosmetika niemals die Applikationsstelle färben dürfen,

ein Umstand, der für sich allein schon größte Mäßigkeit im Zusatz von färbenden Mitteln verlangt.

Es ist zu empfehlen, daß bezüglich der Färbung gewisser Kosmetika resp. Parfümerien gewissen althergebrachten Überlieferungen Rechnung getragen wird, weil das konsumierende Publikum an diesen sehr festhält, ohne daß, abgesehen von gewissen Färbungen, die natürlich durch Verwendung gewisser Ingredienzien auftreten, hierfür ein triftiger Grund anzugeben wäre. Als Beispiel erwähnen wir hellrote Mundwässer (nicht ohne Ausnahme auch farblos sind beliebt, aber werden im allgemeinen weniger verlangt) als obligatorisch dunkel-weißrotes Eau de Quinine, grünes Veilchenextrait oder Haarwasser, goldgelbes Portugal-Haarwasser, farbloses oder gelbliches Rosenextrait und Haarwasser (nur bei Haarwässern kann ev. eine zartrosa Färbung in Frage kommen), zartlila gefärbtes Fliederextrait (ev. auch farblos), gelbgrünes Foin Coupé u. a. Vollständig unangenehm sind z. B. grüne Mundwässer und lila- oder rosagefärbte Hautcremes (hier wird immer nur die schneeweiße Färbung beliebt sein) usw.

Es versteht sich wohl von selbst, daß auch zwischen der Farbe des Produktes und den zur Ausführung der Etiketten usw. verwendeten Farben vollkommene Harmonie herrschen soll, denn nur so wird sich ein wirklich harmonisches Ganzes erzielen lassen, wie denn die Harmonie der Farben und der Linien auch bis ins kleinste Detail hinein streng durchzuführen ist.

Ehe wir zur Ausstattung der einzelnen Kosmetiksorten im besonderen übergehen, wollen wir kurz eine Tatsache beleuchten, die in engem Zusammenhange mit dem vorher Gesagten steht und deren Beachtung vom fabrikationstechnischen wie auch rein kommerziellen Standpunkt aus gleich große Beachtung verdient.

Es darf nämlich nicht vergessen werden, daß wohl kein anderer Artikel, wie gerade das kosmetische Präparat dazu berufen sein soll, den mannigfachsten und oft recht weitgehenden Ansprüchen seitens der Konsumenten zu entsprechen, es kann also der eigentliche kosmetische Effekt des Präparates keineswegs in so engen Grenzen liegen wie beispielsweise der Effekt rein therapeutischer Natur eines pharmazeutischen Spezifikums. Inwieweit es überhaupt möglich ist, allen Wünschen des konsumierenden Publikums, die dasselbe an die kosmetischen Mittel stellen zu können glaubt, zu entsprechen, soll hier nicht näher untersucht werden, jedenfalls aber ist es, sowohl was äußere Ausstattung wie die Beschaffenheit resp. Wirkung der kosmetischen Mittel anlangt, schlechthin nicht möglich, allen Geschmacksrichtungen und Sonderwünschen mit ein und demselben Präparate Rechnung zu tragen und wird es immer Leute geben, die etwas auszusetzen haben und die sich abfällig, auch über notorisch erprobte und in jeder Beziehung einwandfreie kosmetische Mittel äußern, weil sie eben nicht die Wirkung erzielt haben, die ihnen vorschwebte. Aus dem Vorhergesagten resultiert also die für den Praktiker so erhebliche Tatsache, daß derselbe von vornherein auch mit abfälliger Beurteilung — oft allerdings nur rein akzidenteller Natur — seiner Erzeugnisse zu rechnen hat, und auch in jeder Beziehung einwandfrei zusammengesetzte, praktisch erprobte Präparate, niemals auf ausnahmslosen Beifall seitens der Konsumenten zählen können. Ferner verdient auch die Tatsache Beachtung, daß es in praxi nichts Ungewöhnliches ist, daß Konsumenten, die sich über ein kosmetisches Präparat selbst nach langem Gebrauch lobend ausgesprochen haben, eines Tages plötzlich finden, daß dasselbe gar nichts mehr taugt, oder nicht mehr dasselbe sei; es spielen eben hier gewisse Launen, auch oft nervöse Sinnestäuschungen (speziell bei Parfümerieartikeln, Extraits usw., die auf rein olfaktorische Wirkung berechnet sind) eine Rolle, auch soll in dieser Beziehung nicht vergessen werden, daß die weitaus größte Mehrzahl des kosmetische Artikel konsumierenden Publikums aus

Frauen besteht und daß auch hier das Zitat: „*Varium et mutabile genus semper femina*“ seine Geltung behalten und in vielen Fällen diese Widersprüche genügend aufklären dürfte. Jedoch muß jede Einwendung, namentlich bei neu eingeführten Artikeln, zunächst gewissenhaft geprüft und, wenn diese von mehreren Seiten eintrifft und auch nur einigermaßen begründet erscheint, unbedingt Abhilfe geschaffen werden. „Praktisch kann man nur einer Mehrzahl von Abnehmern mit berechtigten Ansprüchen, aber keineswegs allen Geschmacksrichtungen und Sonderwünschen, mit ein und demselben Präparate Rechnung tragen.“

Die bezüglich der oft zu gewärtigenden mehr oder minder berechtigten Beanstandungen von uns erwähnte Tatsache, daß sicher der weitaus größte Teil des kosmetischen Artikel aller Art konsumierenden Publikums aus Frauen besteht, verdient, was ganz besonders auch die Farbe und äußere Form der Kosmetika und Parfümeriewaren anlangt, ganz besondere Beachtung, und sollte unserer Ansicht nach das Bestreben der Ausstattung der kosmetischen Mittel, einen der feingebildeten Frau durch tausend Kleinigkeiten wohlgefälligen, dem Auge schmeichelnden Eindruck zu verleihen, sehr gepflegt werden. Wenn wir diesen Standpunkt für die Ausstattung der kosmetischen Artikel empfehlen, was in der Erfahrung seinen Grund hat, so sei dies im nachstehenden begründet: Woran dürfte es also speziell in der einheimischen Industrie liegen, daß sich so viele wirklich gute und wissenschaftlich durchgearbeitete kosmetische Mittel im schabigen Gewande präsentieren und daher in ihrer stark an die *Pharmacopoea pauperum* erinnernden Ausstattung nur ein kümmerliches Dasein fristen? Eine erklärende Antwort zu geben erscheint uns nicht leicht, aber es will uns dünken, als ob in vielen Fällen hier die bereits am Eingang dieses Kapitels erwähnte Scheu des wissenschaftlich nüchtern denkenden Praktikers, der nach dem berühmten Satz: „Keine Ausstattung, nur Qualität“ handeln zu müssen glaubt, im ängstlichen Bestreben nicht etwa ins Charlataneske zu verfallen, die Ursache sei. Wir hatten bereits in diesem Kapitel Gelegenheit, ebenfalls darauf hinzuweisen, daß diese Nüchternheit der Auffassung, so sehr dieselbe der Herstellung des Kosmetikums selbst zustatten kommt, in rein kommerzieller Beziehung geradezu unheilvoll wirken kann, der moderne Fabrikant kosmetischer Mittel sei also ernster und nüchtern denkender Wissenschaftler während der Herstellung der Präparate und Prüfung der kosmetischen Wirkung, aber er sei auch zur gegebenen Zeit ein freischaffender Künstler und ein beobachtender Mensch.

Vergessen wir also nicht, daß in diesem Kapitel, wenn auch im Rahmen eines streng wissenschaftlichen Werkes enthalten, vor allem der Geschäftsmann und sein Standpunkt berücksichtigt werden soll. Was die rein künstlerische Seite der Ausstattung anlangt, so ist dieselbe natürlich von gewissen individuellen Veranlagungen abhängig, jedenfalls kann aber auch ein mehr oder weniger entwickeltes Verständnis für künstlerische Linien und Farbenharmonie ganz erheblich durch Interesse, Studium und praktische Erfahrung entwickelt werden, ist aber in jedem Falle so eng mit der Branche verwachsen, daß auch künstlerisch hochbegabte Laien nur in relativ seltenen Fällen gute, zweckentsprechende Ausstattungsentwürfe für kosmetische Mittel hervorbringen können, ohne durch den Fachmann belehrt worden zu sein. Diesem Umstande sollte bei Zuziehung von z. B. Etikettenzeichnern stets Rechnung getragen werden und stets sollte der erfahrene Erzeuger kosmetischer Mittel den Künstler nur nach ganz bestimmten, von ihm vorgeschriebenen Direktiven arbeiten lassen, die nur der Fachmann, der allein die Eigenart seiner Präparate und die Erfordernis geeigneter Ausstattungsdetails zu beurteilen in der Lage ist, vorschreiben kann. Als Ausnahme gelten beispielsweise Plakatentwürfe, bei denen reklametechnische Erfahrungen in Frage kommen. Hier soll der Plakatzeichner selbständig arbeiten und ist bei Auslands-Plakatreklame

noch mit der Tatsache zu rechnen, daß die Auffassung einer Reklame, je nach dem Volkscharakter des betreffenden Landes, eine sehr verschiedene sein kann und nicht immer ein im Inlande als wirkungsvoll bewiesenes Plakat auch im Auslande von gleicher Wirkung sein muß. Was das Reklamewesen zur Anpreisung kosmetischer Mittel im allgemeinen anlangt, so erschiene es uns mehr als vermessen, in dieser Hinsicht etwa allgemein gültige spezielle Regeln aufstellen zu wollen. Jedenfalls erfordern gewisse Massenartikel auch oft Plakat- und Tageszeitungsreklame, während wieder für Luxusartikel mehr Reklame in Luxuszeitschriften (Modezeitungen, Revuen) in Frage kommen dürfte, soweit von einer solchen überhaupt die Rede sein kann. Bestimmte Anregungen dürften sich, weil eine geeignete Reklame ja auch rein subjektiver Natur ist, und je nach Art des Artikels erheblich variieren kann, nicht geben lassen, eine feststehende Regel ist jedenfalls eine dezente Reklame für Luxusware, wobei nicht außer acht zu lassen ist, daß die Qualität und die Ausstattung eines kosmetischen Artikels bei stets gleichmäßiger Qualität die beste Reklame für denselben darstellt, die sehr zweckmäßig durch Verteilung von Gratisproben unterstützt werden kann. Bei dieser Gelegenheit sei auch auf die Zweckmäßigkeit kurzer, leichtzubehaltender origineller Namen für Spezialartikel hingewiesen, die durch Markeneintragung geschützt die Einführung wesentlich erleichtern. Zu vermeiden sind in diesem Falle komplizierte z. B. lateinische und griechische Namen, die schwerfällig wirken können.

Zum Schlusse dieses Kapitels fassen wir also die hier gemachten Ausführungen dahin zusammen, daß nur jenes kosmetische Mittel in jeder Beziehung als vollkommen anzusehen ist, das außer einer zweckentsprechenden Zusammensetzung auch ein dem Auge gefälliges ansprechendes Aussehen aufweist, einen angenehmen, wenn auch schwachen Geruch besitzt und so hergestellt wird, daß es dieses Aussehen in geeigneten, allen Eigenschaften des Produktes Rechnung tragenden Behältern durch unbegrenzte Zeit hindurch unverändert bewahrt, ferner dessen äußere Ausstattung den Anforderungen des guten Geschmacks und dem Verwendungszweck des Kosmetikums gleichzeitig in weitgehendstem Maße Rechnung trägt: Im Gegensatz hierzu ist auch das die besten Eigenschaften aufweisende kosmetische Mittel für eine nutzbringende Verwertung ungeeignet, wenn es ein unappetitliches Aussehen hat (oder nicht haltbar ist, was auf dasselbe herauskommt), von unangenehmem Geruch ist oder dessen Ausstattung in ungeeigneter Weise durchgeführt wurde.

Ausländische Literatur.

- Rimmel, Le livre des parfums. Bruxel 1873.
 Labbé, Essais des huiles essentielles. Paris 1900.
 Moude, Traité de savonnerie.
 Droux-Lame, Théorie et pratique de la fabrication des bougies, des chandelles et savons de toilette.
 Dupout, L'industrie des matières odorantes.
 Labonne, Formulaire pratique des parfums et des fards. Paris 1903.
 Lunel, Guide pratique du parfumeur.
 Askinson-Gahnels, Manuel du parfumeur.
 Wissenschaftliche und industrielle Berichte von Rour-Bertrand Fils in Grasse. (Erscheinen in deutscher, französischer und englischer Sprache im April und Oktober).
 Annuaire commercial et industriel de la savonnerie et de la parfumerie, Thévin & Ch. Houry. Paris.
 Debay, Les Parfums de la Toilette. Paris 1877.
 —, Hygiène de la beauté humaine 1864.
 —, Hygiène de visage et de la peau 1865.
 —, Hygiène des cheveux 1865.

- Ernest, J. Parry, The chemistry of essential oils and artificial perfumes. London.
 Sawyer, Odoragraphy. London 1892.
 Hurst, Soaps. London.
 Gathmann, American soaps. London.
 Askinson, Perfumes and their preparation.
 Koller, Cosmetics. London.

- Rossi, Manuale del profumiere, Hoepei Milano.

Verschiedene Bücher.

- Adelsfels, Lexikon der Schönheitspflege. Stuttgart 1893.
 Thimm, Lehre und Pflege der Schönheit des menschlichen Körpers.
 Löbel, Kosmetische Winke. Leipzig.
 Clasen, Die Haut und das Haar. Stuttgart 1892.
 Pohl, Das Haar und die Haarpflege. Stuttgart 1903.
 Settele, Welche hygienischen Vorsichtsmaßregeln kann man vom Friseur verlangen? München 1903.
 Stratz, „Die Rassenschönheit des Weibes, Stuttgart 1901“.
 Capaun-Karlowa-Waldheim, Medizinische Spezialitäten. Wien 1904.
 Wittstein, Taschenbuch der Geheimmittellehre. Nördlingen 1875.
 Richter, Geheimmittelwesen. Leipzig.
 Schnetzler, Die Geheimmittel und die Heilswindler. Karlsruhe 1883.
 Kratschmer, Die wichtigsten Geheimmittel und Spezialitäten. Wien.
 Hahn und Holfert, Spezialitäten und Geheimmittel. Berlin 1893.
 Arends, Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Springer 1903.
 Vorschriften über den Verkehr mit Geheimmitteln.
 Böttger, Die reichsgesetzlichen Bestimmungen über den Verkehr mit Arzneimitteln außerhalb der Apotheken, nebst: Vorschriften über den Handel mit Giften. Berlin 1903.
 Meißner, Kommentar zur kaiserlichen Verordnung vom 22. Oktober 1901, betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln außerhalb der Apotheken, nebst: Handel mit Giften, mit Branntwein und Spiritus. Leipzig 1902.
 Sommerfeld, Gesetzssammlung betr. den Handel mit Drogen und Giften. Berlin 1902.
 Heger, Alphabetisches Verzeichnis der in Österreich verbotenen Geheimmittel, Arzneispezialitäten, Kosmetika u. dgl. Wien.
 Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen (Branntweinsteuer-Befreiungsordnung). Deckers Verlag.
 Adreßbuch der Seifen- und Parfümerie-Fabriken und der mit Seifen- und Parfümerie-fabrikation verwandten Geschäfte von Deutschland, Österreich-Ungarn und der Schweiz. Leipzig 1903.
 Zeitschrift: Die Öl- und Fettindustrie, herausgeg. v. Koßler, Wien.

Sachregister.

Die Zahlen bezeichnen die Seiten.

- A.**
- Abelmoschuskörner 53.
 Abelmoschus moschata Moench 22, 192.
 Abendland 5.
 Abessinien, Weltwirtschaft 682.
 Abhärtung 562ff.
 Abiesarten 168, 169.
 Abietinsäure 48.
 Abkühlung 499.
 Abschminken 87, 108, 382, 523, 642.
 Acaciaarten 184.
 Acacia Catechu 13.
 — verec Guill. et Perrot 33.
 — senegal Willd. 33.
 Accipenser huso L. 55.
 Acetin 91.
 Acetisoeugenol 221.
 Aceton 395.
 Acetopseudobutyltoluol 226.
 Acetopseudobutylxylo 226.
 Acetum aromaticum 147.
 — quatuor latronum 443.
 Acetylguajacol 45.
 Achilleaarten 206.
 Achillea Millefolium 24, 206.
 Achsendrogen 8.
 Acidalbumin 279.
 Acidum formicicum, Schädlichkeit 357.
 — tannicum 12.
 Acorus calami 23, 174.
 Adamkiewitschsche Reaktion 480.
 Addison'sche Krankheit 463, 493, 506.
 Adeps benzoatus 136, 582.
 — lanae 134, 144, 584.
 — suillus 103, 134.
 Adrenalin 51, 493.
 Adsorption 379.
 Adstriktionswert von Gerbstoffen 14.
 Adstringentia 12, 13, 15, 40, 63, 74, 77, 79, 80, 248, 270, 271, 272, 274, 278, 280, 281, 282, 283, 285, 366, 383.
 Affinität, oxypolare 464.
 Afrika, Weltwirtschaft 682ff.
 Afrido(seife) 278.
 Agar-Agar 297.
 Agglutination der Blutkörper 14.
 Ägypten, Weltwirtschaft 682.
 Ägypter 4, 22, 514, 678.
 Aiblinger Moorerde 568.
 Airol 158.
 Aixeröl 99.
 Ajowanöl 197.
 Ajowansamen 681, 687, 704.
 Akantosis 491.
 Akar wangi 172.
 Akazienblütenduft 225.
 Akaziengummi 33.
 Akazienkatechu 248.
 Akne 63, 65, 67, 77, 79, 121, 147, 150, 153, 274, 278, 280, 284, 363, 495, 509.
 Akromegalie 462.
 Alabaster 514.
 Alanin 55.
 Alapurin 112.
 Alaun 5, 55, 80, 119, 297, 298, 352, 444, 643.
 Alaunpasten 146.
 Alaunstein 80, 597.
 Albargin 423.
 Alb.n 329.
 Albinismus 507.
 Albumine 58.
 Albuminoiddrogen 33, 51.
 Albuminurie 499.
 Albumosen, Zusatz zu Seifen 120.
 Aldehydmoschus 53, 237.
 Aleuronkörner 9.
 Algerien, Weltwirtschaft 682.
 Alizarincyaningrün 253.
 Alizarincyaningrünmarken 252.
 Alizarinirisol 252, 253.
 Alizarinreinblau B 252, 253.
 Alkalieweiß 283.
 Alkaliechtgrün 253.
 Alkalien 279ff., 283ff.
 — als Desinfektionsmittel 418.
 — Giftwirkung 346.
 — Sulfide der 527.
 Alkalisilikate 81.
 Alkalisulfide 119.
 Alkannin 248, 253, 254.
 Al Kohl 5.
 Alkohol 4, 5, 130, 255ff., 382, 436, 437, 574ff., 599, 603.
 — als Desinfektionsmittel 425.
 — Bildungsweisen und Darstellung 255.
 — denaturiert 262.
 — Eigenschaften 260.
 Alkohol, Schädlichkeit 356.
 — Untersuchung von 262.
 — wasserfreier 260.
 — Zusatz zu H₂O, 296.
 Alkoholgehalt, Tabelle für 265, 266.
 Alkoholhärtung 485.
 Alkohol in Seife 132.
 Alkoholische Lösungen 598.
 Alkoholometrie 267.
 Allylbromid 227, 238.
 Allylecanid 182.
 Allylisothiocyanat 238.
 Allylsenföl 182, 210, 227, 238.
 Alopecia areata 77, 79.
 — favosa 79.
 Alopecie 59, 61, 63, 67, 70, 73, 74, 75, 77, 144, 275, 280, 282, 283, 284, 285, 512.
 Alpinia Galanga Swartz 23.
 — malaccensis 219.
 Aesculus hippocastanum L. 35.
 Althaea officin. L. 32.
 — offic. Hance 23.
 Alumen catinum 5.
 Aluminium aceticum 149.
 Aluminiumäthylat 216.
 Aluminium, chloresaures 383.
 Aluminiumisoamylat 217.

- Aluminiumkaliumsulfat 80.
 Aluminiummagnesium-
 hydrosilikat 92.
 Aluminiumsalze 383.
 Aluminiumsulfat 298.
 Aluminiumverbindungen
 270, 352.
 Amaryllidaceen 22.
 Amberger Erde 83.
 Amboina 24.
 Ambra 52, 54, 129, 404, 603,
 681, 683.
 Ambrettol-Moschus 226, 237.
 Ameisensäure 34, 100, 101,
 190, 201.
 — exter 178.
 — Schädlichkeit 357.
 Ameisenspirit 358.
 Amerika, Weltwirtschaft
 684ff.
 Amidoacetophenon 401.
 Amidoazobenzoldisulfo-
 säure 251.
 Amidoazotoluol 324.
 Amidobenzaldehyd 401.
 Amidobenzoesäureester 401.
 Amidodiphenylamin 326,
 364, 537, 359.
 Amidophenol 326, 364, 537,
 539.
 p-Aminodiphenylaminsulfo-
 säure 75, 539.
 o-Aminophenolmonosulfo-
 säure 75.
 Aminophenolsulfosäure 539.
 Ammelmehl 5.
 Ammoniak 284.
 Ammoniumpersulfat 437.
 Ammoniumsulfocinchyoli-
 cum 54, 62.
 Amygdalin 183.
 Amylalkohol 185, 204, 216,
 218.
 Amylacetat 216, 229.
 Amylisovalerianat 218.
 Amylsalizylat 219.
 Amylum Curcumae 30.
 Amylum maidis 30.
 — Manihot 30.
 — Marantal 30.
 — oryzae 29, 30.
 — Sago 30.
 — solani 30.
 — tritici 29.
 Amylose 299.
 Amylphenol 432.
 Amyris balsamifera 176, 190.
 Amyrol 190.
 Amyrolin 190.
 Anacardiaceae 191.
 Analyse 4.
 — des Teers, der Kohle
 usw. 75.
 — von Schwefelverbindun-
 gen 65.
 Ananasäther 218.
 Ananasduft 218, 225.
 Ananasessenz 218.
 Ananasöl 395.
 Anatomie der Haut 446.
 Andropogonarten 171.
 Andropogon Martini Stapf
 21.
 — muricatus Retz 22.
 Anethol 15, 20, 177, 197,
 198, 211, 221, 228, 232,
 233, 327, 389, 390, 396,
 406.
 Anethum graveolens 198.
 Angelica archangelica L. 16,
 19, 20.
 Angelicaöl 198.
 Angelicasäureester 206, 388.
 Angelika 704.
 Anilinprobe 101.
 Anis 15, 20, 395, 696.
 Anisaldehyd 177, 184, 211,
 212, 221, 228, 232, 233,
 396.
 Anisduft 225, 390, 406.
 Anisketon 197, 198.
 Anisol 197, 224, 232, 236,
 396.
 Anisol 177, 211, 212, 221,
 327.
 Anissäure 177, 211.
 Anissäureester 212, 219, 229,
 390.
 Anisylmethylketon 212.
 Anonaceae 22, 177.
 Anorganische Hautbestand-
 teile 494.
 Anthemis nobilis 24, 206.
 Anthemol 206.
 Anthocyane 249.
 Anthracen 40, 67, 76.
 Anthrachinonfarbstoffe 252.
 Anthranilsäureester 229,
 404, 406.
 Anthranilsäuremethylester
 21, 25, 178, 187, 188, 189,
 190, 199, 210, 212, 219,
 239.
 Anthrasol 68, 361.
 Antiformin 420, 444.
 Antikörpertherapie 50.
 Antimonoxyd 646.
 Antiparasitäre Mittel, 361,
 366.
 — Wirkung 272, 278, 428.
 Antiseptika 19, 24, 40, 66,
 67, 69, 72, 77, 80, 178,
 269, 271, 273, 275, 277,
 279, 283, 285, 286, 304,
 330, 551.
 Antiseptika erster Ordnung
 69.
 — zweiter Ordnung 69.
 Antiseptische Eigenschaften
 197, 240, s. auch Anti-
 septica.
 — ätherischer Öle 19, 24.
 — der Drogen 193.
 — Kraft, Erhöhung durch
 Säurezusatz 69.
 — Verminderung durch
 Alkalien 70.
 Äpfeläther 395.
 Äpfelduft 218.
 Äpfelöl 210, 218.
 Apfelsinenschalenöl 187.
 Apis mellifica 51.
 Apilotaxis Lappa 207.
 Apilotaxen 207.
 Apocynaceen 49.
 Apollonnis 678.
 Aprikosen 184.
 Aprikosenkernöl 98.
 Aqua florum Aurantii 189.
 — menthae 575.
 — Naphae 21, 189, 575.
 — Rosarum 47, 575.
 Araber 4, 5.
 Arabien, Weltwirtschaft 686.
 Arabinose 31, 33.
 Araceae 23, 174.
 Arachinsäure 89, 98, 99, 101.
 Arachisöl 98, 99.
 Arachis pypogaea 98.
 Archangelica offic. 198.
 Archyl 247.
 Arecapalme 248.
 Argentamin 423.
 Argentinien, Weltwirtschaft
 685.
 Arginin 55, 481, 482.
 Argonin 274, 423.
 Argyrol 274.
 Aristol 425.
 Aristolochiaceae 176.
 Arnicaarten 207.
 Arnicaöl 207.
 Arnica wurzelöl 207.
 Aromatophore Gruppen 392.
 Aromatischer Essig 147.
 Arrow-root 30.
 Arsenblende, gelbe 80.
 Arsenige Säure 145, 348.
 Arsen im Organismus 494.
 Arsensalben 145.
 Arsensäure 280.
 Arsentrisulfid 527.
 Arthemisiaarten 206, 207.
 Asaron 23, 174.
 Asarum arifolium 225.
 — canadense 176.
 Asarylaldehyd 174.
 Asien, Weltwirtschaft 686.
 Äskulin 507.
 Asparagin 298, 299, 397.
 Asparaginsäure 55.
 Asperula odorata L. 27.
 Assyrer 678.
 Assimilationsparenchym 9.
 Astragalus cyllenaeus Boiss.
 et Heldr. 33.
 — Gummifer Labill. 33.
 Astrocarym acaule 100.
 — vulgare 100.
 Äther 262.
 Ätherische Öle 16, 20, 164ff.,
 692, 705.
 — antiseptische Wir-
 kung 553.
 — pharmakologisch-
 physiologische Wirkung
 165.
 — — Schädlichkeit 369.
 — — Schwefelung 62, 64.
 — — Untersuchung 165.

Ätherische Öle, Weltwirtschaft 680.
 Äthylamylcarbinol 204.
 Äthylanisat 219.
 Äthylazetat 216, 229.
 Äthylbenzoat 218.
 Äthylbutyrat 218.
 Äthylcinnamat 220.
 Äthylcitrat 200.
 Äthylen 227.
 Äthylendiamin 431.
 Äthylenglykol 356.
 Äthylhexylketon 388.
 Äthylloxalat 200.
 Äthylphenole 40.
 Äthylphenylazetat 218.
 Äthylsalizylat 219.
 Äthylsuccinat 290.
 Äthyltartrat 190, 200.
 Äthylvalerianat 186.
 Ätol 273.
 Atrophie 356, 497.
 Atropin 466.
 — Schädlichkeit 368.
 Ätzmittel 40, 70, 271, 281.
 Ätzung 272, 274, 275, 279, 280, 354, 357.
 Aubépine 221.
 Auflösen von Haaren, Nägel 61.
 Aufrauhung des Haares 375.
 Augenbrauenshminke 522.
 Augenbrauenstifte 597.
 Augenschminke, schwarze 5.
 Aurade 189.
 Auramin 129.
 Aureol 326, 364, 537.
 Auriipigment 5, 80, 348, 349.
 Aurum 80.
 Aussalzen der Seife 124.
 Austernschalen 244.
 Australien, Weltwirtschaft 691.
 Austrocknende Mittel 27.
 Austrocknung 280, 285.
 Autan 334.
 Autoklavenverseifung 104.
 Auxilium medici 295.
 Azafran 247.
 Azetaldehyd 180, 204, 212, 217, 222.
 Azetamid 298.
 Azetanilid 231, 233.
 — als Verfälschungsmittel 174.
 — Zusatz zu Wasserstoff-superoxyd 295.
 Azeteugenol 193.
 Azetisoeugenol 193.
 Azetophenon 211, 224, 236.
 Azetopseudobutyltoluol (xylol) 237.
 Azetozon 304.
 p-Azetylamidophenol 296.
 Azetylanisat 224.
 Äthylen 227.
 Azetylkresol 178.
 Azetylperoxyd 304.

Azetylsalizylsäurealkylester 375.
 Azetylsalizylsäureester 239.
 Azetylvanillin 221.
 Azimidobenzol 390.
 Azinfarbstoffe 252.
 Azofarbstoffe 250.
 Azoflavin RS, 3R conc. 251.
 — S, S neu 251.
 Azogelbmarken 251.
 Azoimidobenzoesäuremethylester 388.
 Azosäuregelb 251.
 Azo Yellow 251.
 Azulen 23, 24, 180, 186, 203, 206, 207.

B.

Babylonier 514.
 Baccæ juniperi 20.
 Bacillol 431.
 Backpulver 640.
 Bäder 87, 508.
 — hautreizende 566.
 — Kohlensäure- 568.
 — kosmetische 558ff.
 — Lohtannin- 566.
 — Moor- 567.
 — reizmildernde 565.
 — Sauerstoff- 314ff., 568, 569.
 — Schwefel- 65.
 — Senfmehl- 567.
 — Sol- 566.
 — Teer- 570.
 Badeschwamm 55.
 Badetabletten 168.
 — Parfüm 185, 186, 187, 188, 190, 199.
 Badewasser 104, 637, 642.
 Badian 20.
 Bad, Schlamm- 568.
 — Schwefel- 570.
 — Teer- 570.
 —zusätze 15, 16, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 31, 32, 33, 169, 280, 286, 314, 318ff., 346, 381, 565, 597.
 Badeszusätze, Parfüm 199, 201.
 Badesalze 597.
 Bakelit 383.
 Baktoform 428.
 Balata 49.
 Baldrianduft 218, 388.
 Baldrianöl 216, 218.
 Ballaststoffe in den Drogen 7.
 Ballmaschine 628.
 Balsam 158.
 Balsame 42ff.
 Balsamemulsionen 577.
 Balsame, Schädlichkeit 369.
 Balsam, peruvianischer 47.
 Balsamtannenöl 217.
 Balsamum Styracis 47.
 — terebinthinæ 48.
 Baltimoregelb 245.
 Bandagen s. Verbände.

Bandolinen 378, 588, 611.
 Bandrowskische Base 75, 326, 538, 545.
 Barbitursäure 296.
 Bärenklauöl 213.
 Bariumcarbonat 82.
 Bariumsulfat 244.
 Bariumsulfhydrat 285.
 Bärlappsamen 156, 253.
 Bärlappsporen 11.
 Barlowsche Krankheit 502.
 Barosma pulchellum 222.
 Bartcreme 101.
 Bartwischse 102, 103, 104, 114, 170, 611.
 — Parfüm 170, 171, 185, 187, 188, 190.
 Barwood 248.
 Barymsulfid, Giftigkeit 353.
 Barytweiß 82, 244.
 Basedowsche Krankheit 462.
 Basen, anorganische 284.
 — organische 285.
 Basilicumöl 205.
 Bassorin 45.
 Bastard Saffron 246.
 Bastfaser 11.
 Bâtons fixateurs 585, 586.
 Baudouinsche Reaktion 97.
 Baumöl 5.
 Baumwollsaatöl 679.
 Baumwollsamensamen 682, 685, 697, 699, 704.
 Baumwollsamensamenöl 97, 697, 698.
 Bayblätter 681, 685.
 Bayöl 25, 193, 224, 370, 680, 685, 700.
 Bayrum 25, 193, 370, 605, 692.
 Bazillol 71.
 Becchische Reaktion 97.
 Beerenfarbstoffe 249.
 Beerenzapfen 20.
 Behal 222.
 Behälter, Wahl und Form 708.
 Behaarung 511.
 Behennuß 99.
 Behennußöl 679, 682.
 Behenöl 99, 116.
 Behensäure 98, 99.
 Beingeschwüre 158.
 Beinschwarz 66, 246, 253.
 Belgien, Patentrecht 643.
 — Weltwirtschaft 692.
 Benetzung 381.
 Benzalchlorid 212, 213, 221, 231.
 Benzaldehyd 44, 174, 179, 184, 195, 205, 210, 211, 219, 221, 222, 227, 228, 231, 371, 390, 681.
 Benzaldehyd, siehe auch Bittermandelöl 212.
 Benzaldehydcyanhydrin 184.
 Benzaldehydsuperoxyd 304.
 Benzin 74, 262, 437.
 — Schädlichkeit 360.

- Benzoe 39, 40, 44, 45, 67, 74ff., 76, 86, 211, 213, 216, 262, 390, 404, 603, 681, 691.
 Benzoeharz 46, 129, 137.
 Benzoessäure 44, 45, 173, 176, 179, 189, 212, 218, 200, 233, 281, 552, 581, 598.
 Benzoessäure, Schädlichkeit 365.
 Benzoessäureäthylester 218.
 Benzoessäurebenzylester 45, 47, 185.
 Benzoessäureester 22, 46, 48, 229.
 Benzoessäuremethylester 45, 212, 218, 227.
 Benzoiniertes Schweinefett 582.
 Benzol, Schädlichkeit 361.
 Benzoetinktur 16.
 Benzotrinitril 390.
 Benzophenon 45.
 m-Benzoldisulfosäure 73.
 Benzoresine 44.
 Benzoeresinöl 46, 47.
 Benzoylazetylperoxyd 304.
 Benzoyllecgonin 299.
 Benzoylpersäure 305.
 Benzoyl-piperidinopropionsäure 299.
 Benzoylsuperoxyd 304.
 Benzozon 304.
 Benzylalkohol 22, 43, 46, 176, 178, 184, 194, 199, 216, 219, 229.
 Benzylazetat 25, 178, 199, 216, 218, 229, 239.
 Benzylbenzoat 178, 182, 212, 218, 239, 240.
 Benzylchlorazetat 388.
 Benzylchlorid 213, 216, 218, 219, 229.
 Benzylcinnamat 220, 229.
 Benzylpropylketon 390.
 Benzylcyanid 212, 218, 229.
 Bergamiot 217.
 Bergamottöl 21, 129, 169, 188, 189, 217, 239, 370, 395, 680, 694, 700.
 Bergapten 188.
 Beriberi 502.
 Berlinerblau 245, 253.
 Berlinerrot 84.
 Bernsteinsäure 106.
 Bertillons System 446.
 Berylliumoxyd 216.
 Betain 299.
 Betalysol 74, 431.
 Betulaceae 175.
 Betula lenta L. 175.
 Betulöl 175.
 Beugungsfalten 446.
 Bibergeil 52, 53.
 Biegungsfalten 446.
 Bienenwachs 51, 110, 112, 113ff.
 Billeter 227.
 Bimsstein 81.
 Bindegewebe 448, 482.
 Bindegewebsfasern 450.
 Bindegewebspigmente 491.
 Bindegewebszelle 482.
 Biox 329.
 Birkenholztee 39.
 Birkenknospen 696.
 Birkenknospenöl 175, 605.
 Birkenrinde, Farbstoff aus 249.
 Birkenrindenöl 175, 198, 219.
 Birkenteeröl 696.
 Birnenduft 216.
 Birnöl 210, 216.
 Bisabolen 169, 180, 187, 188, 190.
 Bisabol-Myrrhe 48, 190.
 Bismarratte 53.
 Bixaceen 38.
 Bixa orellana L. 38.
 — urucarana Willd. 38.
 Bixin 38.
 Bismarckbraun 251, 253.
 Bittermandelöl 165, 183, 210, 221, 227, 371, 695.
 — s. auch Benzaldehyd 212.
 Bittermandelölgeruch 390.
 Bitterorange 21.
 Bittersalz 57.
 Blackbirch 175.
 Blanc fixe 82, 244.
 — français 83.
 Blasenbildung 16, 79, 135, 275.
 Blattdrogen 8.
 Blätter, Weltwirtschaft von 681.
 Blattschminke 246.
 Blauhölz 13, 247, 622.
 Blaue Linien 460.
 Blei 350.
 Bleiacetat 5.
 Bleicarbonat, basisches 244.
 Bleicheremes 322.
 Bleichen der Haut 147.
 Bleichmittel 114, 115, 309.
 — Haut- 98.
 Bleichromat 245.
 — basisches 245.
 Bleiessig s. Plumbum subaceticum 154.
 Blei, fettsaures 274.
 Bleiglätte 5.
 Bleijodid 158.
 Bleikamm 350, 532.
 Bleioxyd 84, 86.
 Bleipflaster 137, 274.
 Bleipräparate 2.
 Bleisalze in Cassiaöl 179.
 Bleiverbindungen 274, 543, 621.
 Bleiweiß 4, 82, 158, 244, 352, 519.
 Bleizucker 119.
 Blondieren 529.
 Blumea balsamifera 170, 215.
 Blumenduft 217, 226.
 Blut als Katalysator 316.
 Blutegeln 5.
 Blütendrogen 8.
 Blütenfarbstoffe 249.
 Blütenspat 244.
 Blüten, Weltwirtschaft 681.
 Blutgefäße 452.
 Blutkohle 66.
 Bohnenmehl 5.
 Boi de Fernambouc 247.
 Bois de rose mâle, femelle, de citron, de Cayenne 181.
 Bolus 150, 510.
 — alba 83, 135, 355.
 — armenischer 246.
 — brauner 83.
 — rubra 135, 254.
 — seife Liermann 83.
 — weißer 355.
 Boluspulverpasten 149.
 Bonbons, sauerstoffhaltige 328.
 Borax 34, 77, 119, 132, 234, 286, 294, 347, 428, 552, 577, 598, 643.
 Boraxseife 78.
 Borchardts Kräuterseife 130.
 Borglyzerin 346.
 Borke 8.
 Bormundwasser 557.
 Borneokampfer 170, 180.
 Borneol 165, 170, 173, 176, 178, 180, 185, 196, 199, 200, 201, 203, 206, 211, 215, 216, 217, 228, 234, 401.
 Borneolazetat 388.
 Borneolester 191.
 Bornylazetat 168, 169, 170, 196, 200, 217, 327, 390.
 Bornylchlorid 217, 223, s. auch Pinenchlorhydrat 234.
 Bornylformiat 216.
 Bornylisovalerianat 218.
 Bornylmagnesiumchlorid 215.
 Borodat 322, 327.
 Borsalbe 346.
 Borsäure 119, 233, 280, 299, 346, 444.
 Boswelliaarten 190.
 Boswellia Bhau-Dijana Birdwood 48.
 — Carterii 48.
 Boswellinsäure 45.
 Bouchardat-Lafont 230.
 Brandsalbe 274.
 Brasilin 247.
 Brasilholz 5, 38, 247.
 Brasilien, Weltwirtschaft 685.
 Brasilin 38, 247.
 Brassica campestris 98.
 — nigra 17.
 Brauner Bolus 83.
 Braunkohle 245.
 Braunkohlendestillate 104.
 Braunkohlenteer 74.
 Braunrot 84.
 Braunsalz G. 251.
 Braunstein 246, 253.
 Brazilwood 247.

- Brennessel 249.
 Brennhaut 142.
 Brenzcatechin 12, 39, 44,
 45, 73, 74ff., 76, 494.
 Briançonner Kreide 83.
 Briesel 51.
 Brillantdoppelscharlach 3 R
 250, 253.
 Brillantgrün 251, 253.
 Brillantinen 98, 99, 100,
 107, 609, 610.
 — Färben von 249.
 — Parfüm 175, 177, 182,
 185, 186, 188, 191, 240.
 Brillantponceau 4 R 250.
 Brillantsafranin G 252.
 Brillantsäureblau V 252.
 Britisch-Honduras, Welt-
 wirtschaft 684.
 British-Indien, Weltwirt-
 schaft 687.
 Bromelia 212, 225.
 Bromidrosis 78, 270.
 Brom in Talgdrüsen 495.
 Bromnaphtol 433.
 Bromstyrol 211, 212, 213,
 227, 228, 239.
 Bronze-Diabetes 491.
 Brown Y 251.
 Broeyse 627.
 Brun A (extra) 251.
 Brunnenvasser 57.
 Buccoblätteröl 222.
 Buchenasche 542.
 Buchenholztee 39, 67, 68,
 69, 72.
 Buchtala 479.
 Buchweizen (Stärke) 29.
 Binden 641.
 Bulbi 8.
 Bulgarien 21.
 — Weltwirtschaft 692.
 Bulnesia Sarmienti 186.
 Bursera-Bäume 22.
 Burseraceae 48, 181, 190,
 191.
 Busenmittel 1, 640.
 Butenylanisol 389.
 Butteraroma 646.
 Butterarten 85.
 Butterfett 93, 116.
 Buttersäure 34, 86, 89, 100,
 101, 115, 201, 218.
 Buttersäureester 178.
 Buttersäuregärung 257.
 Butylaldehyd 195.
 Butyläther 388.
 Butylcumaron 388.
 Butyrol 91.
 Butyrum cacao 101.
 Byrolin 346.
- C.**
- Cacaobohnen 684.
 Cacao, löslich machen 646.
 Cachou 248. 597.
 Cadinen 169, 170, 175, 178,
 180, 185, 187, 190, 191,
 204, 267, 402.
 Cadmiumgelb 245.
 Cadmiumverbindungen 622.
 Cadogel 361.
 Caesalpinaarten 38.
 Caesalpina echinata Lam.
 38.
 — sappan 38.
 Cajenne-Rosenholz 22.
 Cajeputöl 195, 214, 217.
 Calamen 174.
 Calameon 174.
 Calcinol 334.
 Calciumazetat 216.
 Calciumcarbid 227.
 Calciumcarbonat 135, 244,
 379.
 — in Gummi 33.
 Calciumoxalat 9, 19.
 Calciumpolysulfid 59.
 Calciumsulfat 82, 244.
 Calciumsulfhydrat 57, 285.
 Calcodat 329.
 Calmuskampfer 174.
 Calmusöl 174, 224.
 Camphen 21, 169, 170, 173,
 175, 178, 180, 187, 189,
 190, 191, 192, 195, 198,
 199, 201, 207, 215, 217,
 223, 230, 234, 397.
 Camphoren 180.
 Camwood 248.
 Canagaöl 117, 224.
 Cananga odorata Hookfet
 Thoms. 22.
 Canangaöl 22.
 Canarium luzonicum 191.
 Cannabisextrakt 162.
 Cannabis sativa 97.
 Canthariden 54.
 Cantharidin 54.
 Capillitium 457.
 Caprinaldehyd 220.
 Caprinsäure 89, 100, 101,
 207.
 Caprinsäuremethylester 213.
 Capronaldehyd 195.
 Capronat 171.
 Capronsäure 86, 89, 100,
 101, 115, 181.
 Caprylaldehyd 220.
 Caprylalkohol 213.
 Caprylsäure 89, 100, 101,
 180, 186, 220.
 Caprylsäureester 178, 187,
 213.
 Caprylsäuremethylester 213.
 Carragheenschleim 589.
 — Konservierung 598.
 Carbamid 298.
 Carbonylzahl 46.
 Cardamomen 23.
 Cardamomenöl 217, 220.
 Carmin 55.
 — nakarat 250.
 Carminsäure 55.
 Carnaubasäure 115.
 Carnaubawachs 114, 157.
 Carnaubylalkohol 115.
 Carotin 38.
 Cartagena-Kautschuk 49.
- Carthame 246.
 Carthamus tinctorius 38,
 246.
 Carum Carvi 20, 196.
 Carvacrol 180, 202, 203, 327,
 401.
 Carven 196.
 Carveol 196.
 Carvol 196, 401.
 Carvon 20, 22, 171, 181,
 196, 198, 205.
 Caryophyllen 20, 35, 179,
 185, 190, 193, 194, 200.
 Caryophyllus aromaticus
 24, 193.
 Cascarilla 685.
 Cascarillöl 191.
 Cascarillsäure 191.
 Caseinfirnisse 159.
 Caseinsalbe 137.
 Cassava 30.
 Cassiablütenöl 224, 239.
 Cassiakolben 179.
 Cassia lignea 23.
 Cassiaöl 179, 216, 222, 688.
 Cassiastearopten 179.
 Cassienblüten 701.
 Cassienblütenöl 184, 219, 220.
 Castilleja elastica Cerv. 48.
 Castor americanus Cuvier
 53.
 Castorcum 53.
 Catechu 13.
 Catodon macrocephalus
 Lacepede 52.
 Cayenne-Linaloeöl 180.
 Cearakautschuk 48.
 Cearat, lösliches 587.
 Cedernkreuz 488.
 Cedratöl 188.
 Cedren 171.
 Cedrenol 171.
 Cedrinöl 188.
 Cedrol 170, 171, 202.
 Cedroöl 188.
 Celebes, Weltwirtschaft 690.
 Cephalopoden 54.
 Ceptein 503.
 Cera alba 113.
 — flava 113.
 — japonica 101.
 Cerate 114, 581, 582.
 — wasserhaltige 582.
 Ceratum artificiale 585.
 — Galeni 154.
 — Goulardi 154.
 — Saturni 154.
 Ceresin 96, 104, 106, 107,
 108, 109ff., 114, 522, 577.
 — in Wachs 113.
 Ceresinum 109.
 Ceretinsäure 106.
 Cerin im Wachs 113.
 Cerolein (im Wachs) 113.
 Cerolin 104.
 Cerosin 111.
 Cerotinsäure 51, 110, 113.
 Cerotinsäurecerylester 51,
 52.
 Cerumen 489.

- Cerylalkohol 52, 96, 113, 115.
 Cetaceum 114, 584.
 Cetin 52, 110, 114.
 Cetylalkohol 96, 111.
 Ceylon 21.
 Ceylonkokosöl 100.
 Ceylon Para 49.
 — Weltwirtschaft 691.
 Ceylonzimt 23.
 Ceylonzimtöl 178, 220, 221, 222, 239.
 Champacablütenöl 176, 690.
 Champacaöl 239.
 Champoniermittel 605.
 Chavikol 193, 396.
 Charon 224.
 Chelidonium majus 17.
 Chemie der Haut 478.
 Cherry birch 175.
 Chile, Weltwirtschaft 686.
 Chinagerbsäure 13.
 Chinagrün cryst. 251.
 Chinaldin 40.
 Chinarine 13, 15.
 China, Weltwirtschaft 687.
 Chinesen 4, 678.
 Chinesischer Zimt 23.
 Chinesischer Zinnober 84.
 Chinesische Tusche 66, 246.
 Chinesischrot 245.
 Chinin 13, 285, 507.
 Chininbisulfat 254, 368.
 Chininsalze 521.
 Chinin, Schädlichkeit 368.
 Chininsulfat 334.
 Chinolin 40, 67, 285, 552.
 Chinoline 397.
 Chinon 390.
 Chinoxaline 397.
 Chinosol 445, 552.
 Chloasma 507.
 Chlor 28.
 Chloralhydrat, Schädlichkeit 359.
 Chloräthylazetessigester 390.
 Chloräthyl, Schädlichkeit 360.
 Chlorbenzaldehyd 230.
 Chlorhydrin 91.
 Chlorhydrindon 390.
 Chlorhydrozimsäure 211, 212, 213, 220.
 Chlor in Talgdrüsen 495.
 Chlorkalium 129, 132.
 Chlorkalzium 145.
 Chlorkalziumlösung 382.
 Chlorkresol 72.
 Chlor-m-Xylenol 72.
 Chloroform 15, 262, 424, 437.
 Chlorophyll 249, 253.
 Chlorophylline 249.
 Chlorstyrol 228.
 Chlorzimsäure 230.
 Chlorzinkkolloidum 271.
 Chokoladefabrikation 101.
 Cholesterin 52, 53, 54, 96, 111, 115, 466.
 Cholesterinester 489.
 Cholesterin im Wachs 112, 113.
 Cholestolreaktion 466.
 Chromate 631.
 Chromgelb 245, 253.
 Chromoplasten 27.
 Chromorange 245.
 Chromrot 253.
 Chromsalze 622.
 Chromsäure 281, 347, 510.
 Chrom(verbindungen) 270.
 Chryanthemum sinense 223.
 Chrysarobin 144, 148, 157, 158, 463, 512.
 Chrysen 67, 76.
 Chrysonphangelb 483.
 Chrysophansäure 621.
 Cicuta virosa 17.
 Cignolin 144, 148.
 Cinchonaarten 13.
 Cineol 22, 23, 24, 165, 176, 177, 180, 181, 186, 192, 193, 194, 196, 199, 200, 201, 204, 205, 206.
 Cinnabaris siehe Zinnober.
 Cinnamat 216.
 Cinnamein 47, 220, 225.
 Cinnamomumarten 178.
 Cinnamomum camphora 24, 223.
 — Cassia Blume 23.
 — ceylanicum Breyne 23.
 Cinnamylazetat 179.
 Cinnamylcinnamat 220.
 Citral 21, 171, 172, 174, 183, 186, 187, 188, 193, 199, 210, 211, 223, 228, 235, 388, 397.
 Citralen 235.
 Citronellöl 21, 172, 173, 174, 180, 183, 185, 187, 199, 211, 213, 214, 216, 217, 224, 228, 229, 398.
 Citronellylazetat 217.
 Citronellylformiat 216.
 Citronin A 250.
 Citroninmarken 251.
 Citrapten 187, 188.
 Citrusarten 186, 187, 188, 189, 683.
 Citrus Aurantium 187.
 — aurantiorum L., sub-spec., amara L. 21.
 — — — Bergamia Wight et Arndt 21.
 — — — sinensis Gall. 21.
 — medica 21.
 Cloasma 146.
 Coccerin 111.
 Coccerinsäure im Wachs 110.
 Coccerylalkohol 111.
 Coccus butyracea 100.
 — nucifera 100.
 — Cacti 55, 249.
 — ceriferus Fabr. 52.
 Cochenille 15, 51, 249, 684.
 Cochenillewachs 111.
 Cold cream 114, 115, 155, 377, 581, 582ff., 598, 608.
 Collargol 423.
 Cölnisch Wasser 604.
 Colophonium 48.
 Comedonen 487.
 Comedonenfett 487, 488.
 Commiphora abyssinica Engler 48.
 Commiphoraarten 190.
 Compositae 206.
 Coniferae 167.
 Coniferenduft 211.
 Coniferin 26, 217, 240.
 Coniferylalkohol 26.
 Conophallusarten 641.
 Copaiferaarten 184.
 Copaivabalsam 192, 204.
 Copaivabalsamöl 184, 197.
 Copaen 185.
 Corianderöl 196.
 Coriandrol 196.
 Coriandrum sativum L. 20.
 Corium 448, 449.
 Coriummukoid 483.
 Coro-Noleum 413.
 Cortex Chinae 13, 15.
 — Hamamelidis 13.
 — Quercus 13, 15.
 Cortices (Cortex) 8.
 Cosmétiques 585, 586, 611.
 Costen 207.
 Costol 207.
 Costussäure 207.
 Costuswurzelöl 207.
 Cottonöl 97, 98, 99, 100, 102, 103.
 Cottonstearin 97, 102.
 Coumarouna odorata Aublet 27.
 Crayons 594, 597.
 Creme 32, 33, 54, 100, 101, 104, 107, 114, 118, 168, 379, 382, 508, 511, 522, 576, 578, 581, 586ff.
 Crème céleste 114, 508.
 Creme (Ceresin) 110.
 Creme, fettlose 98, 578.
 — Gelanth- 140, 142.
 — nichtfettend 578.
 — Parfüm 174, 177, 180, 181, 182, 183, 185, 188, 189, 194, 599.
 Crèmes de Beauté 607.
 Cremes, emulgierte 586.
 Creme Simon 588, 609.
 Cremes, Konservierung 598.
 Creton 162.
 Crocetin 38, 247.
 Crocin 38, 247.
 Crocus 247, 253.
 — sativus L. 38.
 Croie de Briancon 516.
 Croton Eluteria 191.
 — tigium L. 100.
 Cruciferae 182.
 Cubebenöl 175.
 Cudbear 247.
 Cukor 444.

Cumarin 27, 129, 179, 200, 210, 211, 212, 220, 227, 228, 230, 231, 233, 241, 599.
 Cumarindrogen 26.
 Cumarinduft 220.
 o-Cumarsäure 27.
 Cuminaldehyd 179, 184, 190.
 Cuminalkohol 180.
 Cupressusarten 170.
 Curcuma 30, 39, 246, 247, 253, 687.
 Curcuma longa L. 39.
 Curcumein extra 251.
 Curcumin 39, 246.
 Cus-cus 172.
 Cutch 248.
 Cuticula 18.
 — der Haarscheide 454.
 Cutis 281.
 — anserina 469.
 Cyanidmoschus 53, 212, 226, 237.
 Cyclocitralen 224, 236.
 Cyklo-Citralidenessigsäuremethylester 396.
 — Citralidentrimethylcarbinol 396.
 Cymbopogonarten 171.
 Cymbopogon citratus Stapf 21.
 — flexuosus Stapf 21.
 — Martini Stapf 21.
 — Nardus Bendle 21.
 Cymol 24, 170, 177, 178, 179, 191, 196, 197, 202, 203.
 Cypernstrauch 535.
 Cyprische Umbra 83.
 Cystein 60, 61, 136.
 Cystin 60, 136, 140, 271.
 Cytose 472, 479, 482, 484, 485.

D.

Dahlia B 252.
 Damascenin 176.
 Dampfbad 561, 570.
 Dänisch Westindien, Weltwirtschaft 685.
 Daphne laureola 17.
 — mezereum 17.
 Darmprodukte 500.
 Darwinia fascicularis 217.
 Date 322.
 Dänemark, Patentrecht 645.
 — Weltwirtschaft 693.
 Dealin 323.
 Deckkraft der Farben 244.
 Deckmittel 27, 30, 47, 56, 82, 244.
 Deckpasten 146.
 Deckpuder 276, 278.
 Deckwirkung von Harzen 46.
 Decylaldehyd 168, 172, 174, 184, 188, 189, 196, 220, 231.
 Decylalkohol 213, 228.
 Decylsäure 201.

Degeneration 462.
 Dekoktion 575.
 Denaturierung 262.
 Depilatoria 2, 5, 61, 81, 284, 285, 326, 348, 349, 353, 525ff., 616.
 — Parfümierung 528.
 — Parfüm. 188, 191.
 Dermasan, Ester 445.
 Dermatol 158, 278.
 Dermatologie, Beziehungen zur Kosmetik 505ff.
 Dermatom 448.
 Dermocerin 487.
 Dermozon 323.
 Desazon 334.
 Desgrez 222.
 Desichthol 62.
 Desinfektion 353, 412ff.
 — der Hände 433.
 Desinfektionsmittel 72, 296, 642, 658.
 — chemische 418ff.
 Desinfektionsmittel, physikalisch wirkende 416.
 — Prüfungsmethodik 412ff.
 Desinfektionswirkung, Grundlagen der 412ff.
 Desinficiens, Sauerstoff als 329.
 Desodorierung 66, 68, 92, 100, 271, 280, 284, 308, 324, 336, 353, 355, 366, 366, 431, 444, 549, 658.
 Destillate 575.
 Destillation ätherischer Öle 164.
 — des Wassers 58.
 Deuteroelastose 481.
 Dentol 550, 556.
 Deutschland, Patentwesen 635.
 — Weltwirtschaft 703.
 Deutsch-Südwestafrika, Weltwirtschaft 683.
 Dextrin 132, 299.
 Dextrol 214.
 Dextrose 17, 26, 31.
 Dextruschleim 589.
 Diabetes, Bronze- 491.
 Diacetyl 193.
 Diachylon-Bleipflaster 351.
 Diachylonsalbe, Hebrasche 275.
 Diadermin 613.
 Diagoneter 93.
 Diamantgrün B 251.
 p-Diaminodiphenylamin 364, 539.
 Diaminodithiomilchsäure 480.
 Dibrom- β -Naphtol 73.
 Dibromtannin-Formaldehyd 283.
 Dichlorkresolcarbonat 221.
 Dicitronelloxyd 174.
 Die elegante Chemie (Buch) 6.
 Di-galloyl-hexose 11.
 Digallussäure 12.

Digestion 575.
 Diglyzerid 86.
 Dihydrocarvon 196.
 Dihydrocostuslacton 207.
 Dihydrocumarin 230.
 Dihydrocuminalkohol 188, 205.
 Dillöl 198.
 Dimethylcyclooctadien 49.
 Dimethyldekenol 308.
 Dimethylfurfurol 194.
 Dimethylloktanol 213.
 Dimethylsulfid 185, 204.
 Dinaphtyl 67.
 Dinitroacetopseudobutyltoluol 226.
 Dinitroacetopseudobutylxylyl 226.
 Dinitro-aceto-tertiär-butyltoluol 53.
 Dinitro-aceto-tertiär-butylxylyl 53.
 Dinitrobutyryltertiärbutylxylyl 53.
 Dinitrodimethylpseudo-butylbenzonitril 226.
 Dinitrokresol 247.
 Dinitronaphtolsulfosäure 250.
 Dinitropseudobutylxylylaldehyd 237.
 Dinitrosobenzol 390.
 Dinitro-tertiär-butyljodxylo 53.
 Dinitro-tertiär-butylxylylaldehyd 53.
 Dinitro-tertiär-butylxylylcyanid 53.
 Dinitrovaleryl-tertiär-butylxylyl 53.
 Dioxymethylantrachinon 248.
 Dioxycumarin 187.
 Dioxycumarinmethyläther 188.
 Dioxydinaphtylmethan 73.
 Dioxystearinsäure(anhydrid) 90.
 Dipalmito-Olein 102.
 Dipalmito-Stearin 102.
 Dipenten 169, 171, 172, 173, 175, 177, 178, 180, 181, 188, 189, 190, 191, 192, 196, 197, 198, 201, 203.
 Diphenole 73.
 Diphenylaminorange 251.
 Diphenyläther 224, 236.
 Diphenylmethan 212, 213.
 Diphenylmethane im Teer 68.
 Dipterox odorata Willd. 27.
 Dipterocarpaceae 192.
 Dispersitätsgrad 379.
 Distel 246.
 Distearo-Palmitin 102.
 Döglingtran 102.
 Doldenblütler 20.
 Dolomit 57, 82.
 Dopaferment 494.
 Dopaoxydase 473.

Doppelbrillantscharlach S 250.
 Doppelscharlach extra S 250.
 Dorschlebertran 102.
 Dragiermaschine 597.
 Dragées, sauerstoffhaltige 328.
 Droge, Definition 7.
 Drogenextrakte, Konservierung 598.
 Drogen, Eiweiß- 33.
 — hautreizende 16ff.
 — mineralische 56.
 — pflanzliche 7.
 — Stärkekleister- 33.
 — tierische 50ff.
 Drüsen (Drogen) 8.
 — endokrine 461.
 Drüsenhaare 18.
 Drüschuppen 18.
 Dryobalanops camphora 170, 215.
 Duftöle 5.
 Duftstoffe 677.
 Dunkelbraunsalz G 251.
 Dunkelocker 83.
 Duodecylaldehyd 404.
 Dysidrosis 510.
 Dyson 473.

E.

Eau de Botot 556.
 — — Cologne 16, 357, 370, 402, 604, 679, 703, 705.
 — — Javelle 420.
 — — Lubin 443.
 — — Quinine 605, 710, 711.
 Eaux de Beauté 606.
 — — Senteur 602, 605.
 Ecarlate brillante 250.
 — PR 250.
 Echtbraun 251.
 Echtgelb 251, 253.
 Edeltannenöl 168, 217.
 Edeltannensamenöl 169.
 Eibisch 32.
 Eichel, ägyptische 99.
 Eichenrinde 13, 15, 566.
 Eiklar 5.
 Eikonogen 296.
 Einbalsamierung 646.
 Einfetten des Körpers 677.
 Einreibungen 103.
 Einsalben des Körpers 677.
 Eisenacherweiß 244.
 Eisen-Eiweiß 316.
 Eisensaccharat 315.
 Eisensalze 534.
 Eisensublimat 271.
 Eisenverbindungen 271, 543 622.
 Eisenwässer 57.
 Eiterpickeln 136.
 Eiterpustel 152.
 Eiterung 16.

Eiweiß 32, 43, 53, 52, 55, 60, 147.
 Eiweißdrogen 33, 51.
 Eiweißkörner 9.
 Eiweiß, Pflanzen- 19.
 — Plasma- 269.
 Eiweißumsatz 498.
 Ektogan 304.
 Ekzeme 63, 67, 83, 136, 137, 138, 141, 144, 158, 160, 272, 281, 350, 499, 506, 512.
 Ekzemin 501.
 Elaidin 100.
 Elaidinreaktion 86.
 Elaidinsäure 90.
 Elain 86, 104.
 Elastin 58, 481.
 Elastinpepton 481.
 Eledone 54.
 Eleidin 449, 466, 486.
 Elemicin 191.
 Elephantiasis 491.
 Elektaria cardamomum
 White et Maten 23.
 Elfenbein 5.
 Eloeis, guineensis 100.
 — melencocca 100.
 Emballagen 708.
 Empyroform 68, 74.
 Emulgierungen 579ff., 586.
 Emulsionen 17, 98, 99, 104, 114, 118, 139, 376, 511, 575ff., 592.
 — chemische 577.
 — cremeartiger Konsistenz 579.
 — Konservierung 598.
 — mechanische 576.
 — milchartiger Konsistenz 579.
 — (Lanolin) 115.
 Endozelluläre Substanz 28.
 Englischrot 253.
 Engelwurz 16, 19, 20.
 Entfettung 147, 285.
 Entfettungskuren 51.
 Entfettungsmittel 361.
 Enfleurage 164.
 Englisch Mundwasser 557.
 Englischrot 246.
 Enthaarungsmittel 81, 326, 349, 353, 616.
 — Parfüm 188, 191.
 Entwicklungsfarben 75.
 Entzündungen, auch Hyperämien 270, 275.
 Enzyme 99, 315.
 Eosine 129, 252, 253, 485.
 Epheliden 61, 70, 73, 77, 79, 146, 271, 280, 281.
 Epidermis 136, 448.
 — (Haut) 40, 56.
 — (Zelle) 8, 18, 32.
 Epithelmelanin 491.
 Epithelpigment 491.
 Erdalkalien, Sulfide der 526.
 Erdbeeröl 395.

Erdnuß 98, 680, 683, 685, 686, 687, 688, 690, 691, 704.
 Erdnußöl 90, 98.
 — Verseifung von 124.
 Erdöle 104.
 Erdwachs 104, 106.
 Erfrierungen s. Frostbeulen.
 Ericaceae 26, 198.
 Erstarrungspunkt der Fette 93.
 Erucasäure 90, 98.
 Erysipel 506.
 Erythem 63, 70, 158, 280, 281, 500.
 Erythromelie 506.
 Erythrosin 252.
 Eselsmilch 565.
 Esprit de vin 603.
 Essence de serpolet 203.
 Essences absolues 574.
 Essig 15.
 — aromatischer 147, 607.
 Essigäther 216, 227, 395.
 Essige, aromatische 607.
 Essigextrakte 16.
 Essigsäure 15, 16, 34, 39, 100, 101, 190, 201, 207, 281, 630.
 — Schädlichkeit 358.
 Essigsäureester 178.
 Essigwasser 444.
 Ester-Dermasan 445.
 Esterzahl 46.
 Eston 424.
 Estragonöl 206.
 Etiketten 711.
 Eucalyptol 194, 327.
 Eucalyptusarten 23, 194ff.
 Eucalyptus globulus Labill. 23.
 Eucalyptusöl 194, 195, 203.
 Eucerin 118, 134, 145, 146, 147, 149, 156, 376, 382, 463.
 Eudesmol 195.
 Eugatol 75, 365, 545.
 Eugenol 174, 178, 180, 181, 183, 184, 190, 191, 193, 194, 205, 206, 210, 211, 221, 224, 228, 233, 239, 240.
 Eugenolmethyläther 173, 174, 176, 178, 181, 184, 193, 211, 224, 225, 236.
 Eugenia caryophyllata 193.
 — — Thunberg 24.
 Eugenol 24, 25, 327, 401, 704.
 Euguform 74.
 Eukalyptusöl 164, 327, 371, 680, 691.
 Euphorbiaceae 30, 48, 191.
 Euphorbia cyparissias 17.
 Euresol 74.
 Europa, Weltwirtschaft 692.
 Europhen 425.
 Euspongia communis 55.
 — nitens 55,

Euspongia officinalis var.
adriatic Schulze 55.
— — lamella Schulze
55.
— — mollissima Schulze
55.
— quarnerensis 55.
— zimocca 55.
Exanthem 495, 500.
Excelsiorbraun 251.
Extraits 574, 598, 603.
— pour le mouchoir 602.

F.

Fagacid 68.
Fagat 68, 69.
Fäkalgeruch 226, 227, 238,
386.
Fäkalengruben, Desinfek-
tion 431.
Falten 447.
Falz 459.
Fango 568.
Färberdistel 246.
Färberwaid 37.
Farblack 5.
Farbpomaden 532.
Farbstoffdrogen 36, 56.
Farbstoffe 36, 55, 56, 243 ff.,
601.
— anorganische 244.
— Anwendung der 252.
— blaue 252, 253, 254.
— braune 251, 253, 254.
— gelbe 250, 251, 253, 254.
— grüne 250, 251, 252, 253.
— grünlich-gelbe 252.
— künstliche organische
250.
— orange 250, 253.
— organische 246 ff.
— pflanzliche 246 ff.
— rote 250, 251, 252, 253,
254.
— rotbraune 254.
— schwarze 253.
— tierische 249.
— violette 252.
— weiße 244.
Färbung 383.
Färbungen, histologische
484.
Fard de la Chine 246.
Farnesol 23, 171, 173, 178,
183, 184, 185, 189, 192.
Fasern, Bestandteile der
elastischen 481.
— der Haut 451.
Fassonierte Kosmetika 595.
Federweiß 15.
Feige 235.
Feinseifen 682, 684, 685, 688,
689, 692, 693, 698, 700.
Feldkohl 98.
Feldthymianöl 203.
Fenchel 20, 395.
Fenchelöl 177, 197, 211, 221,
680.
Fenchelsamen 704.
Fenchon 170, 180, 195.
Fenchol 64.
Fenchon 20, 397.
Fenchylalkohol 397.
Fermente 87, 315, 472.
Fernambukholz 38, 247.
Ferroferricyankalium 245.
Festalkol 426.
Festoform 428.
Fetale Lanugo 453.
Fetron 108.
Fett, benzoiniertes 137.
— Biochemie 486.
Fettcreme 508.
Fette 5, 62, 85 ff.
Fette, animalische 102 ff.
— Drehungsvermögen der
93.
— Gewinnung der 91.
— jodhaltige 79, 80.
— kapillarimetrisches Ver-
halten der 93.
— kosmetische 580 ff.
— kritische Lösungstempe-
ratur der 93.
— Leitfähigkeit der 93.
Fettemulsionen 577.
Fette, Prüfung der 92.
— vegetabilische 97 ff.
— Verbrennungswärme der
93.
— (Öle) Verfälschungen der
93, 97, 98, 101, 102.
— Verunreinigungen der 96.
— Schädlichkeit 355.
— tierische 51.
— Verfälschungen 113.
— Verwendung und Wir-
kungsweise 116.
Fettende Mischungen 581.
Fettfreie Creme 101, 104,
108, 114.
Fettgewebe 448, 451.
Fettkörper, Emulgierung
577.
— kombinierte 580.
Fettmangel der Haut 509.
Fettpasten 134 ff.
Fettponceau (R) 251.
Fettpuder 379, 382, 521.
Fettresorption 118 ff.
Fettsalben 134 ff.
Fettsäuren, geschwefelte 64.
— Schwefelung von 62.
— ungesättigte 90.
Fettschminke 108, 114, 522,
597.
— (Ceresin) 110.
Feuermal 151, 153.
Fibrin 316.
Fichtennadelbad 566.
Fichtennadelextrakt 570.
Fichtennadelöl 168, 217,
327.
— schwedisches 169.
— sibirisches 169.
Fichtenrinde 566.
Ficus elastica Roxb. 49.
— Vogellii, Gold Coast 49.
Filz 103.
Fingernägel s. auch Nägel
81, 83, 84, 98, 109, 284.
— weiche 282.
Finnland, Patentrecht 646.
Fischleim 55.
Fischschuppen-Krankheit
145.
— schwarze 146.
Fischtrane 90.
Fixants 404, 406.
Fixateur 239, 603, 611.
Flaschenverschluß 709.
Flaumhaare 453, 455.
Flechte 67, 70, 73, 74.
Flechtenfarbstoff 247.
Flecke, kahle 144.
Fliederduft 214, 215.
Fliederextrakt, Färben von
711.
Fliedergeruch 605.
Fliederöl 239.
Fliederparfüm 632.
Fliege, spanische 54.
Flohmenfett 103.
Flohsamenschleim 589.
Flores 8.
— Aurantiorum 21.
— Caryophyllorum 24.
— Zinci 244.
Florida(Fuller-)erde 92, 103.
Florspat 244.
Floxin 252.
Fluide 589.
Fluinol 566.
Fluinosal 566.
Fluorammonium 598.
Fluoreszenz 252.
Fluornitrobenzol 390.
Fluortoluol 390.
Flußwasser 57.
Fo 364.
Foeniculum vulgare 20, 197.
Föhre 20, 42.
Foin Coupé, Färben 711.
Folia 8.
— Hamamelidis 13.
— Salviae 13, 15.
Follikulitiden, eiterige 136.
Fön 666.
Formaldehyd 305, 334, 383,
426, 444, 552.
— Schädlichkeit 357.
Formalin 324, 437, 510, 598,
631.
Formalinmundwasser 556.
Formamid-Quecksilber 276.
Formeston 424.
Formisol 428.
Formobas 428.
Formylviolett 252.
Fowlersche Lösung 349.
Fossilol 63.
Fownes 221.
Fragarol 225.
Frankreich, Patentrecht 646.
— Weltwirtschaft 700.
Franzbranntwein 15.
Franz. Guayana, Weltwirt-
schaft 686.

Frauenhygiene 443.
 Frondes sabinae 22.
 Froschlaich 1.
 Frostalla 271, 320.
 Frostbeulen 12, 15, 63, 68,
 78, 79, 80, 270, 271, 272,
 274, 280, 281, 282, 283,
 320, 354, 367.
 Frostsabbe 367.
 Frottieren 58.
 Frostinbalsam 283.
 Fruchtrogen 8.
 Fruchteduft 388.
 Früchten, Weltwirtschaft
 von 681.
 Fructus 8.
 — Amomi 25.
 Fuchsin 251, 253.
 Fällen der Seifen 129.
 Fullererde 92, 103.
 Füllmittel 132.
 Furchenbildung an den Nä-
 geln 506.
 Furf. amygdal. 47.
 Furfuraldehyd 221.
 Furfuralkohol 194.
 Furfuran 397.
 Furfurol 31, 170, 174, 179,
 181, 190, 192, 193, 194,
 196, 198, 200, 207, 221.
 Furunkel 150, 163, 439.
 Furunkulose 278.
 Fußsohle 143.
 Fuselöl 260, 264, 267.
 Fußschweiß 137, 271, 280,
 308, 324, 346, 347.
 Fußschweißfett 488.

G.

Gabanholz 248.
 Galaktose 31, 33.
 Galakturonsäure 34.
 Galanteriearzt, Der (Buch) 5.
 Galläpfel 536, 543.
 Galläpfeltannin 12.
 Gallensteine 111.
 Gallertbildung 378.
 Galloyl- β -Glukose 11.
 Gallusgerbsäure 12, 13, 15.
 Gallussäure 12, 74.
 Galmei 135.
 Gambir 248.
 Gänsefett 91.
 Gänsehaut 469.
 Gäneschmalz 116.
 Gardeniaöl 218.
 Gartenmelisse 21.
 Gärung 28, 257ff., 597.
 Gaultherase 26.
 Gaultheriaarten 198.
 Gaultheriaöl 219, 227, 371.
 Gaultheria procumbens L.
 26.
 Gaultherin 26.
 Gebißplatten, Färben von
 254.
 Gebrannte Siena 84.
 Gebrauchsmusterschutz 660.

Gefäße 709.
 Gefäßverengung 269.
 Geheimnisse von der Schön-
 heit der Damen (Buch) 6.
 Gehirnanhang 51.
 Geißblatt 395.
 GeKrösefett 103.
 Gel 30ff.
 Gelanth-Creme 140, 142.
 Gelanthfirnisse 159.
 Gelatina alba 55.
 Gelatine 55, 132, 157, 297.
 Gelatineschleim 589.
 Gelatine-Traganthfirnisse
 159.
 Gelberde 83.
 Gelbocker 83.
 Gelbsiegel 244.
 Gelbwurz 246.
 Gelee 378, 382.
 Gemmae populi 20.
 Genthe 232, 233.
 Geraniaceae 185.
 Geranienduft 212, 224.
 Geraniol 21, 170, 171, 172,
 173, 174, 176, 178, 181,
 183, 184, 186, 189, 190,
 191, 192, 196, 199, 200,
 210, 211, 214, 217, 228,
 229, 327, 398.
 Geraniumgras 171.
 Geraniumkraut 702.
 Geraniumöl 21, 185, 211,
 217, 222, 236, 327, 395,
 680, 682, 683, 700, 703.
 Geraniumwurzel 13.
 Geranylazetat 187, 195, 196,
 217.
 Geranylformiat 216.
 Gerbeprozess 12.
 Gerbsäure 158, 282, 299,
 325.
 — Schädlichkeit 367.
 Gerbstoffe 11, 19, 20, 40,
 43, 383.
 Gerbstoffdrogen 11.
 Gerbung 157, 357, 382, 510.
 Germer, weißer 17.
 Gerstenstärke 29.
 Geruch 385ff.
 Gerüche 6.
 — einfache 401.
 Geruch der Elemente 391.
 Geruchgebende Elemente
 390.
 Geruchs, Analogie des 390.
 Geruchsänderung 401.
 Geruchs-Chemismus 400.
 — Homologie des 389.
 Geruchsintensität 404.
 Geruchsmischungen 401.
 Geruchsprisma 393.
 Geruchs, Schwächung des
 401.
 Geruchsstärke 389.
 Geruchsstoffe 18.
 Geruchstypen 393.
 Geruchsverbindungen 395.
 Geruchsvergiftung 408.

Geruchsvermeidung 40.
 Geruchsverstärkung 400.
 Geruchswechsel 406.
 Gesamtverseifungszahl 46.
 Geschichte der Kosmetik 4.
 — der K. Ch. 4ff.
 Geschlechtsdrüsen 51.
 Geschmacksmuster 665.
 Gesichtsdampfbad 570.
 Gesichtsgelée 5.
 Gesichtsmaske 142.
 Gesichtsröte 141.
 Gesichtswaschwasser 606.
 Getreidemehlkleie 33.
 Gewebe (Zellen) 8.
 Gewebssysteme 8.
 Gewürzeduft 388.
 Gewürzgerüche 395.
 Gewürznelken, 15, 23, 24,
 395, 683, 704.
 Gichtknoten 495.
 Gifte in der Kosmetik 345ff.
 — Plasma- 34.
 Gingergrasöl 21, 171, 687,
 700.
 Gips 82.
 — Waschung mit 435.
 Gleitpuder 156.
 Gletscherbrand 139.
 Gletscherpuder 254, 521.
 Gliornamenti delle donne
 (Buch) 5.
 Globuline 58.
 Globulol 195.
 Globulusöle 194.
 Glucogallin 11, 12.
 Glucose 12.
 β -Glucosegalloal 11.
 Glutaminsäure 55, 482.
 Glutin 55, 482.
 Glycérolé 151.
 Glycyrrhizin 316.
 Glykogen 299.
 Glykokoll 55, 482.
 Glykol 356, 382.
 Glykolchlorhydrin 216.
 Glykolsäureester 239.
 Glyceride 85, 88.
 Glycerin 32, 33, 88, 119,
 133ff., 138, 149, 317,
 523, 586, 593, 705.
 Glycerinazetat 174, 200, 204.
 Glycerine, Cremes 33, 98,
 101, 104, 581, 587, 608,
 609, siehe auch fettlose
 Creme.
 Glycerinester 85.
 Glycerinersatzmittel 382.
 — Schädlichkeit 356.
 Glycerinfette 465.
 Glycerinfluid 612.
 Glyceringelée 612.
 Glycerinhoniggelee 613.
 Glycerin-Kaolin-Ichthyol-
 Paste 150.
 Glycerinleime 157.
 Glycerinpräparate 612.
 Glycerinsalben 33.
 Glycerin, Schädlichkeit 356.
 Glycerinschleimpaste 594.

Glyzerinseife 104, 129.
 Glyzerinseifengelee 613.
 Glyzinal 382.
 Gold Coast 49.
 — niggers 49.
 Goldlacköl 239.
 Goldorange 250.
 Goldsatinobler 84.
 Gossypium herbaceum 97.
 Gothaergelb 245.
 Gramineae 21, 22, 27, 171.
 Grana moschata 192.
 Granoplasma 472, 484.
 Granulierung 139.
 Griechen 4, 514, 678.
 Griechenland, Weltwirtschaft 693.
 Großbritannien, Patentrecht 648.
 — Weltwirtschaft 699.
 Grotan 72, 432.
 Grundgewebssystem 8.
 Grüne Seife 97.
 Grün PL. 250.
 Grünsiegel 244.
 Guajacol 40, 45, 67, 69, 74, 76, 211, 212, 221, 232, 296.
 Guajakalkohol 186.
 Guajakharz 15.
 Guajakholz 680, 685.
 Guajakholzöl 176, 186.
 Guajakol-Formaldehyd 68.
 Guajaquilkauschuk 49.
 Guajol 186.
 Guayulekauschuk 49.
 Guineaviolett 252.
 Gummi 43.
 — Acacie 33.
 — arabicum 32, 33, 66, 297.
 — bassorinriche 32, 33.
 Gummidrogen 30ff.
 Gummiharze 43, 44.
 Gummisäuren 33.
 Gummischleime 588.
 Gummizahl 46.
 Gummi, zersinreiche 32.
 Gurgelwasser 80.
 Gurjunbalsam 171, 185.
 Gurjunbalsamöl 192, 194, 197.
 — in Cassiaöl 179.
 Gurjunen 192.
 Guttapercha 49.
 Guttaperchapflastermull 161.
 Guttaplast 161.
 Gute Sitten 638.
 Gypsophila Arrostii Gussone 35.
 — paniculata L. 35.

H.

Haar, Aufhellen von 38.
 Haarausfall 12, 13, 59, 70, 77, 79, 99, 101, 103, 108, 275, 276, 506.
 Haarbeet 455.
 Haarbefestigungsmittel 588, 611.
 Haarbliche 324, 355, 384.
 Haarbleichmittel 280, 281, 284, 529ff., 541ff.
 Haarcreme 98, 101, 102, 104, 107.
 Haare 452ff.
 — Ergrauen der 475, 541.
 — Lebensdauer der 454.
 Haarende 455.
 Haarentfernungsmittel 2, 5, 61, 348, 525ff.
 Haares, Aufrauung des 375.
 — Krankheiten des 512.
 — Ringelung des 512.
 Haarfärbemittel 36, 61, 75, 99, 102, 108, 114, 270, 271, 282, 284, 285, 529ff., 541ff., 618ff., s. auch Haarfärbung.
 — chemisch wirkende 532.
 — organische 535.
 — persische 535.
 — physikalisch wirkende 531.
 — schädliche Wirkungen 544.
 — türkische 536.
 Haarfarben, persische 536.
 — synthetische 536.
 Haarfärbung 73, 272, 325, 349, 350, 353, 364, 379, 512, 637, s. auch Haarfärbemittel.
 Haarfeind 353.
 Haargeist 15.
 Haarkanal 454.
 Haarkerne 453.
 Haarkrankheiten 61.
 Haaröle 98, 99, 100, 101, 102, 104, 107, 114, 609.
 — Färben von 248.
 — Parfüm 168, 170, 173, 177, 179, 182, 185, 186, 187, 188, 194, 202, 203, 207.
 Haarpapille 453.
 Haarpflege (Ceresin) 110.
 Haarpflegemittel 642.
 Haarpflege, Sauerstoff in der 324.
 Haarpigmente 530ff., 541, 543.
 Haarpomaden 20, 98, 99, 101, 103, 586, 609, 688.
 Haarrinde 454.
 Haarschaft 455.
 Haarscheibe 452, 454, 455.
 Haarspaltung 512.
 Haarverlust 511.
 Haarwasser 348, 350, 604, 657.
 Haarwasser, Färben 711.
 Haarwässer 12, 13, 23, 25, 39, 40, 46, 47, 54, 73, 78, 98, 99, 100, 101, 104, 175, 178, 181, 193, 351, 357, 368, 599.
 Haarwässern, Essigsäure in 358.
 Haarwässer, Kampfer- 180.
 — ölhaltige 375.
 — Parfüm 178, 185, 191, 240.
 Haarwuchsbeförderung 372.
 Haarwuchsmittel 78, 100, 285, 367, 654.
 Haarwuchspomaden 512.
 Haarwuchsstärkende Mittel 20, 22, 367.
 Haarwulst 455.
 Haarzapfen 453.
 Haarzwiebel 455.
 Hafer(stärke) 29.
 Hager-Salkowski-Reaktion 112.
 Halb-Vaselines 587.
 Halogenmoschus 53.
 Halogennaphtole 73, 432.
 Halogenphenole 71.
 Halphenssche Reaktion 97.
 Hamamelidaceae 47, 182.
 Hamamelisblätter, -rinde 13.
 Hamamelistannin 11.
 Hamamelis virginica 11, 13.
 Hämatogen als Katalysator 320.
 Hämatoporphyrin 499, 502.
 Hämatoxilin 38.
 Haematoxylon Campechianum 13.
 Hamburgerweiß 244.
 Hammeltalg 91, 102, 103, 134.
 Hämfosucin 491.
 Hämoglobin 34.
 — als Katalysator 316.
 Hämolysen 34.
 Hämomelanin 491.
 Hämosiderin 491.
 Hände, aufgesprungene 274.
 — rauhe 147.
 Handschweißfett 488.
 Hanf 97, 695.
 Hanföle 92, 96, 97.
 Hanfölsäure 90.
 Harn 498.
 — Grünfärbung 429.
 Harnsäure 499.
 Harnsäureablagerung 495.
 Harnsäure, Zusatz zu H_2O_2 295.
 Harnstoff 299, 300, 305.
 Harnstoffwasserstoffsäureoxyd 322, 327.
 Härtegrade 57.
 Harze 8, 16, 42ff., 53, 96, 114, 162, 395.
 — Schädlichkeit 369.
 — Weltwirtschaft 681.
 Harzemulsionen 575.
 Harzen, Schwefelung von 62.
 Harzfluß 42.
 Harz in Wachs 113.
 Harzmischungen 5.
 Harzöl 96, 98, 102, 107, 705.

- Harzpomaden 581, 585.
 Harzsäuren 43, 45, 67, 68, 71.
 — geschwefelte 64.
 Harzsole 43.
 Harzzahl 46.
 Hausenblase 55.
 Hausenblasenschleim 589.
 Hausrot 84.
 Haut, aufgesprungene 608.
 — als Schutz 469.
 — anorganische Bestandteile 494.
 Hautatmung 439, 471.
 Hautatrophie 497.
 Hautbleichmittel 98, 114, 115.
 Hautbrandwunden 503.
 Haut, Chemie der 478ff.
 Hautcreme 99, 100, 101, 104, 608.
 — Parfüm 174.
 Hautdrüsen 12, 507.
 Hautelektrizität 471.
 Hauterkrankungen, Stoffwechsel bei 496.
 Hautfarbe, Anomalien der 506.
 Hautfett 464ff., 507.
 Haut, Fettmangel der 509.
 — Firnisse der 499.
 Hautgewebe 8, 56.
 Hauthyperämie 75.
 Hautjucken 139.
 Hautkatarrh 509.
 Hautkrankheiten, parasitäre 63, 67.
 Hautparasiten 140.
 Hautpflege 14, 100, 107, 168.
 — (Ceresin) 110.
 — Wasser für 98.
 Hautpigmente 15.
 Haut, Proteine der 58.
 Hautpulver 14.
 Hautrötung 12, 15, 506.
 Haut, Schädigungen durch Schminken 515.
 — schwierige 274.
 Hautsekretion 56, 58.
 Haut, Sinnesorgane der 467.
 Hautstellen, feuchte 135.
 Haut, Stoffwechsel der 472.
 Hauttalg 58, 117, 120, 487.
 Haut, Temperatur der 471.
 Hautwässer 99, 114.
 Haut, Wasserabgabe der 497.
 Haut, Wirkung der Metalle auf die — 269.
 Hazeline 13.
 Hebrasche Diachylonsalbe 137, 138, 275.
 Hedeomaarten 201.
 Hedeomol 201.
 Heerabol-Myrrhe 48, 190.
 Hefe 104.
 Heftpflaster 162.
 Hehnersche Zahl 95, 112.
 HeiBlutbad 561.
 Helffenbein (Elfenbein) 5.
- Helianthin 251.
 Heliotropduft 222.
 Heliotropin 26, 129, 180, 210, 211, 222, 232, 239, 241, 395, 401, 406, 599, 681.
 Heliotropöl 239.
 Hemielastin 481.
 Hemizellulose 31.
 Henlesche Schicht 454.
 Henna 36, 512, 535, 620.
 Hentriacontan 52.
 Hepin 321.
 Heptacosan 52.
 Heptadezylsäure 89, 100.
 Heptylsäure 174.
 Hermophenyl(seifen) 277.
 Herpes tonsurans 506, 511.
 Heublumen 16, 27, 566.
 Hevea brasiliensis Müll. Arg. 48.
 — guyanensis Aubl. 48.
 Heveakautschuk 48.
 Hexamethylentetramin 300, 305, 427, 553.
 Hexan 74.
 Hexenol 204.
 Hexosen 31, 33, 34.
 Hibiscus Abelmoschus L. 22.
 Hippomelanin 491.
 Hippospongia equina elastica Leudenfeld 55.
 Hirschsohnsche Reaktion 45.
 Hirschtalg 103.
 Hirse (Stärke) 29.
 hirtzenhorn 5.
 Histidin 55, 481, 482.
 Histone 58, 485.
 Hoffmannscher Lebensbalsam 16.
 Höhensonne, künstliche 417.
 Hollanderweiß 244.
 Holland, Patentrecht 649.
 — Weltwirtschaft 693.
 Höllenstein 349, 543.
 Holzdrogen 8.
 Hölzern, Weltwirtschaft von 680.
 Holzeisig 444.
 Holzgeist 262.
 Holzgummi 221.
 Holzkohle 15, 66, 380.
 Holzöl 116.
 Holztee 39, 67, 361.
 Homatropin 368.
 Hondurasbalsam 220.
 Honduras, Weltwirtschaft 684.
 Honigseife 125.
 Hopfenöl 202.
 Hopogan 304.
 Horn 309.
 Hornalbumosen 464.
 Hornfarbe 474.
 Hornpigmente 491.
 Horn, Sauerstoffbleiche 309.
 Hornschicht 487.
 — der Haut 136.
 Hornschichtfett 487, 488.
- Hornsubstanz 58.
 Hornzelle 152.
 Hübsche Jodzahl 86.
 Hüggenbergsche Scheidebürette 132.
 Hühneraugen 17, 70, 162, 274, 275, 276, 280, 281, 284, 366, 630, 659.
 — Colloidum 631.
 Huile Antique 609.
 Hülsenfrüchtler 13.
 Humussäuren 383.
 Huxleysche Scheide 454.
 Hyazinthen 701.
 Hyazinthenduft 213, 216, 222, 388.
 Hyazinthenöl 239.
 Hydratation 58.
 Hydroa 499.
 Hydrochinon 73.
 Hydrochinonäther 389, 396.
 Hydrochinonäthyläther 177.
 Hydrogenium peroxydatum, Schädlichkeit 355.
 Hydrojuglon 37.
 Hydrozimtaldehyd 179, 401.
 Hydrozon 297.
 Hygiene 412ff., 438ff.
 Hygrokopizität 382.
 Hyperämie 63, 269, 274.
 Hyperidrosis 68, 70, 73, 78, 80, 83, 147, 270, 271, 272, 273, 274, 278, 280, 281, 282, 283, 284, 509.
 Hyperkeratose 146.
 Hyperkeratosis 511.
 Hyperol 299, 327.
 Hypertrichosis 81, 511.
 Hypertrophie der Haare 81.
 — Gefäß- 269.
 Hypertrophie der Hornschicht 59.
 Hypogänsäure 90.
 Hypophyse 462.
 Hypoxanthin 52.
 Hyssopusarten 201.
- I.
- Icicaarten 181.
 Ichtargan 273.
 Ichtargol 273.
 Ichtosan 63.
 Ichthynat 63.
 Ichthyocolla 55.
 Ichthylol 51, 62ff., 139, 140, 141, 149, 158, 160, 509.
 — Desodorisierung von 62.
 Ichthylolkollodium 153.
 Ichthylolpaste 151.
 Ichthylolrohöl 62.
 Ichthylolsalbe 63.
 Ichthylolseife 63.
 Ichthylol, Schädlichkeit 361.
 Ichthyosis 145, 487, 491, 495, 507, 511.
 — nigricans 146.
 Ikterus 506.
 Illicium verum 20.
 — verum Hook 177.

Immunkörper 503.
 Inder 678.
 Indigo 36, 83, 253, 535.
 Indigofera anil L. 37.
 — argentea L. 37.
 — disperma L. 37.
 — tinctoria L. 37.
 Indigotin 252, 253.
 Indikan 37.
 Indischgelb G 251.
 — R 251.
 Indisches Gras 21.
 Indivolid 444.
 Indochina, Weltwirtschaft
 688, 691.
 Indol 25, 189, 199, 211, 212,
 226, 228, 237, 239, 386,
 404.
 Indolalanin (Tryptophan)
 55.
 Indoxyl 37, 238.
 Infusion 574, 575.
 Ingwer 23, 395.
 — gelber 246.
 Inhalationen 311.
 Initialsklerose 152.
 Inosit 52.
 Iridaceae 24, 38, 174.
 Irisarten 24, 30.
 Iris florentina L. 24.
 — germanica L. 24.
 Irisöl 165, 174.
 Iris pallida Lam. 24.
 — spec. 16.
 Iriswurzel 510.
 Iriswurzel s. Veilchenwurzel.
 Iriswurzelöl 220.
 Iron 24, 165, 174, 210, 236,
 396, 406.
 Irrigal 444.
 Irrigation 445.
 Isarol 63.
 Isatis tinctoria L. 37.
 Isoamylalkohol 174, 195.
 Isoamylbenzoat 218.
 Isoborneol 215, 217, 223,
 229, 234.
 Isoborneolazetat 211, 223,
 230, 235.
 Isobornylazetat 217.
 Isobuttersäure 83, 181, 202.
 Isobuttersäureester 206, 207.
 Isobutylbenzoat 218.
 Isobutylessigsäure 89.
 Isobutylen 237.
 Isobutylphenol 432.
 Isochinolin 40.
 Isocholesterin 52, 111, 115.
 Isoheptylsäure 201.
 Isolinolensäure 90, 97.
 Isoeugenol 176, 178, 193,
 194, 221, 224, 225, 233.
 Isoeugenolmethyläther 211,
 225, 236.
 Isoparaffine 108.
 Isopren 49.
 Isopropylcyclohexanon 215.
 Isopropylphenol 432.
 Isopulegol 174, 398.

Isosafrol 178, 222, 225, 232,
 236.
 Isosulfocyanallyl 17, 26.
 Isothiocyanallyl 182, 227.
 Isovaleraldehyd 174, 176,
 181, 204.
 Isovaleriansäure 89, 115,
 181, 204, 207, 218.
 Isovaleriansäureäthylester
 388.
 Isthmus 455.
 Italien, Patentrecht 649.
 — Weltwirtschaft 694.
 Itrol 273.
 Ivaöl 206.
 Iwarancusa 22.

J.

Jamaika, Weltwirtschaft
 685.
 Jambosa Caryophyllus Nie-
 denzu 24.
 Japankampfer 180, 223.
 Japansäure 101.
 Japantal 101.
 Japanwachs 101, 114.
 Japan, Weltwirtschaft 688.
 Japansäure 248.
 Jara-Jara 225.
 Jasmin 129.
 Jasminblüten 701, 702.
 Jasminblütenöl 218, 219,
 226, 239, 386.
 Jasminduft 218.
 Jasminduftstoffe 25.
 Jasminol 599.
 Jasminöl 199, 216, 217, 395.
 Jasminparfüm 632.
 Jasminpomade 199.
 Jasmin SF conc. 251.
 Jasminum grandiflorum L.
 25, 199.
 — offic. L. 25.
 Jasmon 25, 189, 199, 396,
 402.
 Jauchen 59.
 Jaune 15, 251.
 — acide (C) 250.
 — brillant 251.
 — indien-Marken 251.
 — R 251.
 — M 251.
 — Metanile extra 251.
 — OS 250.
 Java 13.
 — Weltwirtschaft 690.
 Javaöl (Patchouliöl) 25.
 Javol 369.
 Jecorinsäure 90.
 Jervin 17.
 Jod 78, 79 ff., 140, 390, 463,
 509, 540.
 Jod als Katalysator 317.
 Jodalbumin 80.
 Jodanalyse 80.
 Jod, Aufnahme von — durch
 Öle 86.
 Jodeiweiß 79.

Jodgelatine 80.
 Jod, Giftigkeit 354.
 Jodicum-Tabletten 79.
 Jod in Talgdrüsen 495.
 Jodkalium 78.
 Jodkollodium 79.
 Jodoform 158, 262, 424.
 Jodoformal 425.
 Jodoformin 425.
 Jodoleat 80.
 Jodothyron 51.
 Jodpräparate 80.
 p-Jodsulfonsäure 334.
 Jodtannin 80.
 Jodtinktur 15, 79, 437.
 — Giftigkeit 354.
 Jonon 171, 172, 210, 211,
 223, 228, 235, 395, 396,
 402, 406.
 Jucken 139, 158, 363, 468,
 497.
 Juckreizstillung 63, 67, 68,
 70, 140.
 Juden 514.
 Juglans regia L. 37.
 Juglon 37.
 Jungfernmilch 47, 606, 616.
 Jungfernlöl 99.
 Juniperus comm. L. 20, 170.
 — oxycedrus L. 39.
 — Sabina L. 22.
 — virginiana L. 170.
 Juvenia 364.

K.

Kadeöl 221.
 Kadmiungelb 253.
 Kadmium(verbindungen)
 272.
 Kahle Flecke 144.
 Kahlheit 456.
 Kaisergelb 245.
 Kajeputöl 690, 695.
 Kakodyle 397.
 Kakaobaum 101.
 Kakaobohnen 685.
 Kakaobutter 91, 101, 103,
 116, 680, 693.
 — Verseifung von 124.
 Kakaofett 91, 116.
 Kakaomasse 248, 253.
 Kakosmophore Gruppen
 392.
 Kaliharzseife 428.
 Kaliklora 352.
 Kalilauge 284.
 Kaliseifengeist 284.
 Kaliseife-Phenol 70, 71.
 Kaliumcarbonat 286, 346.
 Kaliumchlorat 352, 552.
 Kalium in Gummi 33.
 Kalialuminiumsilikat 245.
 Kaliumpermanganat 14,
 140, 445.
 — Giftigkeit von 353.
 Kaliumsulfat, saures 17.
 Kaliumsulfhydrat 285.
 Kalk 5, 82.
 — im Organismus 495.

- Kalkmilch 59.
 Kalkschwefelleber 59.
 Kalkstein 82.
 Kalkwasser 284.
 — Leinöl-Liniment 155.
 Kallopietria (Buch) 6.
 Kalmus 23, 566.
 Kalmswurzel 16.
 Kaloderma 613.
 Kalomel 276.
 Kalziumhydrosulfid 353.
 Kalziumperborat 329, 333.
 Kalziumpolysulfid 353.
 Kalziumsulfid 353.
 Kamille 1, 23, 38, 566.
 Kamillenduft 388.
 Kamillenöl 207.
 — römisch 206.
 Kampfer 22, 24, 66, 165, 170, 171, 179, 180, 181, 199, 201, 202, 206, 210, 215, 223, 228, 230, 234, 240, 262, 284, 334, 401, 437, 466, 552.
 Kampferblätteröl 180.
 Kampferduft 218.
 Kampfergeruch 390.
 Kampfer, künstlicher 168, 169, 211.
 Kampferöl 24, 174, 179, 194, 195, 204, 211, 680, 687, 688, 689, 695, 704.
 Kampfer, Ngai- 170.
 Kampferreinigung 235.
 Kampfer, Schädlichkeit 367.
 Kämpferiaöl 220.
 Kanada, Patentrecht 644.
 — Weltwirtschaft 684.
 Kanagaöl 680.
 Kanangöl 700.
 Kanthariden 372.
 Kaolin 149, 150.
 Kapokkerne 690.
 Karamel 249.
 Karbamidwasserstoffsperoxyd 323.
 Karbolsäure 413, 463.
 — Schädlichkeit 362.
 — Vergiftung 429.
 Karbonate 285.
 Karbazol 67.
 Karbolsäure 67, 69, 131, 138, 157, 160, 553.
 Karbolseife 121, 131.
 Karbolzahnpaste 551.
 Karbolguttaplast 163.
 Kardamom 395.
 Karlsbader Salz 59.
 Karmenbilalkohol 490.
 Karmelittergeist 703.
 Karmin 136, 249, 253, 254, 510.
 Karminsäure 249.
 Karthamin 246, 253.
 Kartoffelmehl 135, 157.
 Kartoffelstärke 30.
 Kassiaöl 395, 680, 700.
 Käspappel 32.
 Kastanienmehl 592.
 Kastoreum 681, 684.
 Kastacidtabletten 332.
 Katalyse 294ff., 384.
 Katechin 248.
 Katchugersäure 248.
 Katchu 248, 253.
 Kautschuk 32, 43, 48, 691.
 Kautschukpflaster 161.
 Kautschuk, synthetisch 49.
 Keimdrüsen 462.
 Keimfreimachen von Wollfettpräparaten 323.
 Keimschicht 139.
 Keloide 151, 153, 154.
 Keradol 380.
 Keratin 58, 60, 464, 469, 479.
 Keratohyalin 449, 485.
 Keratolyse 525.
 Keratolytische Eigenschaften 162.
 — auf die Haut 40, 81, 120, 141, 284, 285.
 Keratoplastische Wirkung auf die Haut 40, 61, 63, 67, 70, 73, 135, 136, 137, 282.
 — des Schwefels 61.
 Kernseife 125.
 Kessowurzelöl 218.
 Ketonblau 4BN-Lsg. 252.
 Ketonmoschus 53, 211, 226, 237.
 Keuchhusten 170.
 Kieferarten 167.
 Kiefernadelbad 566.
 Kienöl 221.
 Kienruß, entfettet 253, 380.
 Kieselgur 135, 136, 137, 379, 549, 550.
 Kieselsäure 379.
 Kirschlorbeeröl 184, 221.
 Kirsstein 432.
 Kitzel 468.
 Klauenfett 679, 685.
 Klauenöl 102.
 Klee, Stein- 220.
 Kleie 221, 565.
 — Getreidemehl 33.
 — Mandel- 33.
 Kleinasien, Weltwirtschaft 689.
 Klimakterium 462.
 Knäueldrüsenfett 487.
 Knetmaschine 592, 593.
 Knoblauchöl 402.
 Knochenfett 695.
 Knochengestütz 482.
 Knochenkohle 66.
 Knochenleim 52, 55.
 Knochenmark 52.
 Knollen 8.
 Knorpelgerüst 482.
 Knötchenkrankheit 512.
 Kobaltoxyd 86.
 Kobaltsalze 534.
 — Giftigkeit der 353.
 Kobaltverbindungen 622.
 Kochinkosöl 100.
 Kochsalz 76ff.
 Kochsalzwasser 57.
 Kohlehydrate, geschwefelte 65.
 Kohlensäure 58, 280, 285.
 Kohlensäurebäder 375, 379, 381, 497, 568.
 — Wirkung der 321.
 Kohlensäureschnee 153.
 Kohlenstoff 66.
 Kohlsaotöl 98.
 Kohol 532.
 Kokosäther 200.
 Kokosbutter 100, 101.
 Kokosfett 89, 91, 101, 195.
 Kokosnußöl 89, 100, 102, 125, 126, 130, 171, 679, 688, 691, 697, 704.
 Kokosölgrundseife 130.
 Kokosölseife 127.
 Kokosöl-Talggrundseife 128.
 — Verseifung 124.
 Kokospalme 100.
 Kokosseife 129.
 Kolbenhaar 455.
 Kollagen 55, 482.
 Kollargol 274.
 Kölnergelb 245.
 Kölner Umbra 245.
 Kölnische Erde 245.
 Kölnisches Wasser siehe Eau de Cologne.
 Kollodium, Chlorzink- 271.
 Kolloide Lösungen 378.
 Kolophonium 96, 107, 681, 687, 693, 696, 698, 699, — in Cassiaöl 179.
 — — Wachs 113.
 Kolzaöl 97, 98.
 Komedonen 21, 61, 67, 77, 79, 81, 88, 284, 509.
 Komplement 503.
 Kompositen 24.
 Koniferenduft 388.
 Königsgelb 245.
 Kono root 49.
 Konservierung kosm. Mittel 597ff.
 Kopfhaar 457.
 Kopfläuse 427.
 Kopfschuppen siehe Alopecie.
 Kopfwaschpulver 285.
 Kopfwasser 197, 370, 383.
 — Parfüm 173, 174, 177, 182, 184, 186, 187, 188, 191, 193, 194, 198, 199, 201, 203, 204, 207.
 Kopra 100, 680, 683, 687, 688, 690, 691, 704.
 Korbblütler 38.
 Koriander 20.
 Kork 8.
 Körperhaar 456.
 Korund 83.
 Kosmetika, Ausstattung der 707ff.
 — Färbung von 600, 711.
 — fassonierte 595.
 Kosmetische Fettzubereitungen 580ff.
 Kostuswurzel 680, 687.

Krameria triandra 13.
 Krankenheilseife 79.
Krauseminz 16, 22.
Krauseminzöl 205, 680.
Krausesche Körperchen 452.
Kraußsche Endkolben 469.
Kreide 82, 510.
 — *Briançon* 83.
 — *spanische* 83.
 — *venetianische* 83.
Krelution 71.
Kremserweiß 244.
Kremulsion 431, 432.
Kreolin 71, 430, 431.
Kreosole 40, 67, 178.
Kreosot 39, 69, 158.
Kresamin 431.
Kresapol 71, 431.
Kresol 67, 71, 76, 184, 190, 199, 212, 224, 230, 231, 232, 413, 437.
Kresolcarbonat 221.
Kresol, Desinfektion 428.
Kresolinkresol 431.
Kresolmethyläther 178, 212, 224, 236.
Kresolphosphat 220.
Kresol-Raschig 431.
Kresolseife 430.
Kresolseifenersatz 431.
Kresolsulfosäuren 72.
Kresotinkresol 71.
Kresylschwefelsäuren 430.
Kresylsulfosäuren 430.
Kretisch-Dostenöl 202.
Kristallbrillantinen 611.
Kristallwasserstoffsäureoxyd 298, 301.
Kronengelb 245.
Krotonharz 100.
Krotonöl 90, 100.
Krotonsamen 16.
Krummholzöl 169.
Kuba, Weltwirtschaft 685.
Kufstein 62.
Kuhbutter 89, 91.
Kühlsalben 118, 154.
Kumarin 681.
Kümmel 20, 395, 693.
Kümmelöl 196.
Kummerfeldsches Waschwasser 61, 147, 354, 367.
Kuneral 101.
Kunstwachs 106, 109.
Kupferoxydammoniak 5.
Kupfersalze 534.
Kupfersulfat 445.
Kupferverbindungen 272, 621.
Kürbisgewächs 36.
Kürbisstengel, Stranggewebssystem des 9, 10.
Kurkuma 680.
Kuromojiöl 181.

L.

Labiateae 20, 21, 22, 23, 24, 199.
Lagerpflanzen 8.

Lagos root 49.
Lait 511.
Lait de beauté 606, 614.
Lait Virginal 616.
Laktine 101.
Laktolavol 444.
Lampenruß 66, 246.
Lanesin 115.
Langerhanssche Zellen 468, 473.
Lanocerinsäure 90, 115.
Lanoform 115.
Lanolin 51, 52, 103, 130, 132, 147, 466, 522, 584, 585.
Lanolinalkohol 115.
Lanolinmilch 115, 577.
Lanolinpomaden 581, 585.
Lanolinum anhydricum 114.
 — *oxygenatum sterile* 323.
Lanolinvaseline 585.
Lanolinverfälschungen 115.
Lanopalminsäure 90, 115.
Lanugohaare 455.
Lapislazuli 514.
Largin 274.
Laricopininsäure 45.
Laricipinonsäure 45.
Lassarsche Haarkur 73.
 — *Paste* 135.
Latsche 20.
Latschenkieferöl 168, 169, 566.
Laubholzteer 39, 68, 74.
Lauraceae 22, 23, 25, 178.
Laureol 101.
Laurin 101.
Laurinaldehyd 168.
Laurineenkampfer 180, 223.
Laurinsäure 89, 100, 101, 114, 180.
Laurus nobilis 181.
Lavandulaarten 200.
Lavandula latifolia Vill. 22.
 — *officinalis* Chaix 22.
 — *vera* 200.
Lavendel 16, 702.
Lavendelblüten 681.
Lavendelöl 22, 164, 200, 217, 262, 370, 565, 696, 699, 700.
Lävol 214.
Lavonat 333.
Lawsonia inermis L. 36, 535.
Lebensbalsam, Hoffmannscher 16.
Leberkatalase 320.
Lebertran 102.
Lecithin 52.
Lederbraun 251.
Legföhre 20.
Leguminosae 98, 184.
Leichdörner 143.
Leichenwachs 105.
Leim 55, 66, 482.
Leime, medikamentöse 157 ff.
Leimseife 128, 129, 588, 624.
Lein 162, 695, 697, 698, 704.
Leinenfaser 32.

Leinöl 32, 85, 90, 92, 98, 100, 116, 135, 137, 686, 704.
Leinsamen 32, 685.
Leinsaat 680, 687.
Leipzигergelb 245.
Leken 105.
Lemongrasöl 21, 171, 199, 211, 217, 220, 680, 687, 688, 700.
Lenicet 327, 424, 444.
Lentigines 146.
Les odeurs des parfums et de Cosmétiques (Buch) 6.
Leucin 55, 397, 481, 482.
Leukoplast 27, 161.
Leukoizon 323, 333.
Levisticon offic. 20, 198.
Liantral 68.
Licareol 181, 191.
Licaria guianensis 180.
Liebermannsche Cholesterinreaktion 45, 466.
Liebermann-Storch-Morawski-Reaktion 96.
Liebermanns Reaktion 112.
Liebstocköl 20, 198.
Liebstockwurzelöl 214.
Lichen pilaris 59, 61, 67, 73.
Lichtbrechung durch Fette 93.
Lichtechtheit der Farben 244.
Lichtocker 83.
Liesenfett 103.
Ligna (Lignum) 8.
Lignocerinsäure 98, 99.
Lignum Campechianum 13.
 — *santali rubrum* 248.
Li-il 569.
Likari kanali 181.
Liliaceen 17.
Limettöl 188, 189, 214, 217.
Limonen 21, 165, 168, 171, 172, 173, 177, 180, 181, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 196, 198, 199, 200, 201, 203, 204, 205, 214, 388.
Linaceen 32.
Linaloeholz 680, 684.
Linaloeöl 22, 211, 214, 684.
Linalool 20, 21, 22, 165, 172, 176, 178, 179, 181, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 205, 206, 211, 217, 229, 397.
Linaloolessigester 21.
Linalooloxyd 191.
Linalylazetat 187, 188, 189, 190, 191, 196, 199, 200, 217, 239.
Linalylbutyrat 200.
Linalylcapronat 200.
Linalylisobutytrat 179.
Linalylvalerianat 200.
Lindenkohle 66, 549.
Lindera sericea 181.
Linolsäure 90, 97, 99, 100, 101.

Linolensäure 90, 97.
 Linum usitatissimum L. 32.
 Lipoide 56, 59, 473.
 Lipoidlöslichkeit 15, 16.
 Lipochrom 100.
 Lipolytische Fermente 87.
 Lippen, aufgesprungene 280, 282.
 Lippenblütler 20.
 Lippencreme 114.
 Lippenpomade 98, 101, 586, 611.
 Lippensalben (Lanolin) 115.
 Lippia citriodora 199.
 Liqueur styptique 280.
 Liquidambar orientale Miller 42, 47, 182.
 Liquor Aluminium acetici 352.
 — cresoli saponatus 71, 430.
 — kalii arsenicosi 349.
 Lithyl 63.
 Lohtanninbäder 566.
 Lorbeerblätter 695.
 Lorbeerblätteröl 181, 224.
 Lorbeeröl 91.
 Lösungen 544ff.
 — alkoholische 574.
 — wäßrige 575.
 — — Parfümierung 599.
 Lösung, Formen der 374.
 Lubanöl 47.
 Luffa aegyptiaca Mill. 36.
 Luffa(schwamm) 35, 36, 55.
 Luft, „ozonreiche“ 311ff.
 Luftpasten 156.
 Luftverbesserungslampen 335.
 Luftverbesserungsmittel 607.
 Lupus 153.
 Luxemburg, Patentrecht 650.
 Lycopodium 156.
 Lysargin 274, 423.
 Lysin 55, 481, 482.
 Lysoform 428, 436, 444.
 Lysol 71, 331, 430, 432, 433, 436, 437, 445.
 Lysopast 71.
 Lythraeen 36.
 Lytta, vesicatoria Fabr. 54.

M.

Macisblüte 20, 21.
 Macisöl 178.
 Madagaskar, Weltwirtschaft 683.
 Madura, Weltwirtschaft 690.
 Magnesia 82, 510.
 Magnesit 82.
 Magnesiumcarbonat 29, 135, 155, 157, 244, 355.
 Magnesium in Gummi 33.
 Magnesiumsulfat 57.
 Magnesiumsuperoxyd 303.
 Magnodat 322.
 Magnoliaceae 176.
 Maiglöckchen 701.

Maiglöckchenöl 239.
 Maiglöckchenparfüm 632.
 Maisstärke 30.
 Maitau 606.
 Majoran 20, 395.
 Majorana hortensis Mch. 20.
 Majoranöl 202.
 Malabar-Cardamomenöl 214.
 Malabaröl 217.
 Malachitgrün 251, 253.
 Maltose 28.
 Malvaceae 22, 30, 32, 192.
 Malva neglecta Wallr. 32.
 — silvestris L. 32.
 Malve 32.
 Manchesterbraun 251.
 Mandarinenblätteröl 219.
 Mandarinenöl 189, 219, 220, 239, 680, 694.
 Mandarin G 250, 253.
 Mandel 34.
 Mandelcreme 98.
 Mandelduft 221, 225.
 Mandelkleie 30, 33, 34, 78, 129, 318.
 — Parfüm 183.
 Mandelmehl 592.
 — Parfüm 183, 189.
 Mandelmilch 78, 118, 616.
 Mandelöl 92, 98, 114, 116, 135, 147, 154, 696.
 — Verseifung von 124.
 Mandelpasten 613ff.
 Mandioca 30.
 Manganbäder 320.
 Manganborat 291, 315, 320.
 Manganoxyd 86.
 Mangansalze 316, 317, 535.
 Mangansuperoxyd, kolloidales 320.
 Mangan(verbindungen) 270, 622.
 Manihot glaziovii Müll.-Arg. 48.
 Manila-Elemiöl 191.
 Manioc 30.
 Mannit 298.
 Maranta arundinacea L. 30.
 Marmor 82.
 Marmorseife 82.
 Massage 87.
 Massoirinde 25.
 Masson 222.
 Mastixöl 191.
 Mastzellen 472.
 Masticariaarten 207.
 Masticaria Chamomilla L. 24.
 Mattane 157.
 Mattoni 568.
 Mazeration 164, 575.
 Medulla bov. 52, 103.
 Maiboomsche Drüsen 465.
 Meerwasser 76.
 Meißnersche Körperchen 452, 468.
 Mehl 135, 137.
 Melaleucaarten 195.
 Melaleuca viridiflora 196.

Melanin 473, 490, 493, 531.
 Melaninsäure 490.
 Melanoblasten 473.
 Melanogen im Harz 500.
 Melanosiderin 491.
 Melen 114.
 Melilotin 220, 230, 401.
 Melilotsäure 27.
 Melilotus altissimus Thuillier 27.
 — offic. 220.
 — officinalis Desrousseaux 27.
 Melissa offic. 201.
 — L. 16, 21.
 Melissenöl 201, 695.
 Melissinsäure 51.
 Melissinsäure im Wachs 110, 113.
 Melissylalkohol 51.
 — im Wachs 113.
 Meloe 54.
 Mennige 84, 253, 295.
 Menstruation 443.
 Mentharten 203.
 Mentha crispa 22.
 — piperita L. 22.
 — spicata 205.
 Menthen 203, 204, 401.
 Menthenol 214, 215.
 Menthonon 180, 204.
 Menthol 185, 203, 218, 222, 227, 240, 334, 370, 401, 444, 680, 688.
 Menthon 170, 186, 201, 203, 204, 222.
 Menthonitril 390.
 Menthylazetat 204, 218, 327.
 Menthylisovalerianat 218.
 Menthylvalerianat 204.
 Merksche Tastzellen 468.
 Mesityloxyd 390.
 Metakalin 71, 431.
 Metalle 269ff.
 Metall-Eiweißverbindung 269.
 Metallsalze 444.
 — als Katalysatoren 317.
 Metallsuperoxyde 303ff.
 Metallverbindungen als Desinfektionsmittel 421.
 Metanilgelb 253.
 Metanilgelbmarken 251.
 Metanil Yellow 251.
 Meteorwasser 57.
 Methacrylsäureester 206.
 Methoxyazetophenon 211, 224, 236.
 Methoxybenzaldehyd 221.
 Methoxysalicylaldehyd 232.
 Methoxyzimtaldehyd 207.
 Methylalkohol 2, 193, 218.
 Methylamidokresol 537.
 Methylamine 397.
 Methylamylcarbinol 194.
 Methylamylketon 178, 193, 222.
 Methylanisat 219.
 Methylanthraniolsäureester 212, 219, 229.

- Methylanthranilsäuremethylester 186, 189.
 Methyläthylazeton 390.
 Methylbutadien 49.
 Methylbutylketon 390.
 Methyläthyllessigsäure 534.
 Methyläthylpropylalkohol 206.
 Methylbenzoat 178, 193, 218.
 Methylchavicol 177, 193, 197, 198, 206, 207.
 Methylcinnamat 219.
 Methyl-cumaraldehyd 179.
 Methylcyclohexanon 201.
 Methylidioxy- α -naphthochinonhydrat 55.
 Methylenditannin 282.
 Methylfurfuro 31, 194.
 Methylheptenol 181, 191.
 Methylheptenon 171, 172, 173, 181, 187, 199, 397.
 Methylheptylcarbinol 186, 194.
 Methylhexylcarbinol 213.
 Methylindol 227.
 Methylnaphtalin 45, 67.
 Methylonylcarbinol 186.
 Methylpentose 31, 34.
 Methylphenylazetat 218.
 Methylpiridin 397.
 Methylsalizylat 178, 184, 193, 199, 210, 219.
 Methyltetramethylenketon 390.
 Methyltolylketon 390.
 Methylviolett 252, 283.
 Methylzahl 46.
 Metroxylonarten 30.
 Mexiko 22, 684.
 Metol 326, 536.
 Micheliaarten 176.
 Microtaenaarten 205.
 Microtaena cymosa Prain 25.
 — robusta Henssl 25.
 Migränestifte 597.
 Mikrocin 73.
 Milchsäfte 43.
 Milchsäure 52, 281, 444, 630.
 — Schädlichkeit 359.
 Milchsäuregärung 257.
 Millons Reagens 136.
 Mimosa 701.
 Mimosaceen 33.
 Mimosenblüten 701.
 Mimosenkatechu 248.
 Mineralfarben 253.
 — blaue 245.
 — braune 245.
 — gelbe 245.
 Mineralfarben, grüne 245.
 — rote 245.
 — schwarze 246.
 — weiße 244.
 Mineralfette 104.
 — Untersuchung der 107.
 Mineralöl 96, 102, 104, 204.
 — Verfälschung mit- 98.
 Mineralspiritus 255.
 Mineralwachs 106, 109.
 Mineralwasser 57, 58.
 Mineralweiß 244.
 Minium 4.
 Mirbanöl 184, 210, 225.
 — Schädlichkeit 365.
 Mischmaschine 590, 626.
 Mischungen, fettende 581.
 — nichtfettende 581, 586ff.
 Mitchamöl 200, 203, 204.
 Mitesser 61, 67, 79, 81, 148, 152, 284, 360.
 Mittelmeergebiet 12, 21, 22, 23.
 Mixture Broux 534.
 Mochalléseife 65.
 Mohnmilch 118.
 Mohnöl 85, 98, 116.
 Moldovan 432.
 Mollin 131.
 Molybdänsäure 622, 641.
 Molukken 21.
 Monarda punctata 197.
 Montansäure 106.
 Montanwachs 104.
 Montgomerysche Knötchen 452.
 Moorbäder 383, 567.
 Moore 316.
 Moorföhre 20.
 Moorsan 568.
 Moraceen 48.
 Morawski-Reaktion 113.
 Morbicid 428.
 Moringa oleifera Lam. 99.
 Moschites moschata 54.
 Moschus 16, 52ff., 129, 380, 392, 401, 409, 603, 681, 688.
 Moschus, künstl. 197, 210, 212, 225, 227, 237, 239, 647.
 Moschusduft 225, 226.
 Moschuskörner 22, 685, 690.
 Moschuskörneröl 192.
 Moschus moschiferus L. 53.
 Moschusreh 53.
 Mucilagine 588.
 Mucilago Amyli 588.
 — Psyllii 589.
 Mucine 284, 482.
 Mucoiden 483.
 Mull, Salben- 160.
 Mundessenzen 654.
 Mundhöhle 13, 353.
 — Desinfektion der 363.
 Mundpflege 284, 383.
 Mundpflegemittel 547ff.
 Mundpflegemitteln, Färbung von 248, 252, 254.
 Mundpillen 594, 597.
 Mundwasser 12, 13, 15, 19, 20, 21, 23, 24, 46, 48, 70, 78, 80, 165, 168, 170, 178, 182, 197, 271, 280, 281, 285, 355, 365, 368, 371, 554, 658.
 — Färben von 710.
 Mundwasser, Parfüm 174, 177, 183, 185, 186, 188, 193, 194, 195, 197, 198, 202, 203, 204, 240.
 — Salol in — 282.
 Mundwassertabletten 327.
 Mundwinkel, aufgesprungene 282.
 Muscatessenz 443.
 Musc Bauer 225.
 Muschelkalk 57.
 Musculus arrector pili 455.
 Muskarin 466.
 Muskat 89, 395.
 Muskatblüte 681.
 Muskatbutter 21.
 — Verseifung 124.
 Muskatellasaßbei 704.
 Muskateller-Salbeiöl 201.
 Muskatnüsse 20.
 Muskatnußöl 178, 224.
 Muskel 483.
 Muskon 53.
 Mustrieren 243.
 Mutterkrautöl 223.
 Muttermal 61, 78, 153, 271, 279, 284, 448.
 Mylabris 54.
 Myrcen 25, 172, 191, 193, 199, 397.
 Myrcia acris D. C. 25.
 Myrcin 110, 111.
 — im Wachs 113.
 Myricylalkohol 51, 96, 110.
 Myristicaceae 178.
 Myristica fragrans Houttuyn 21.
 Myristicin 21, 178.
 Myristinsäure 89, 100, 101, 114, 115, 174, 178.
 Myrosin 17.
 Myroxylonarten 185.
 Myrrhe 48, 129, 681, 686, 690.
 Myrrhenöl 190, 222.
 Myrrhentinktur 376.
 Myrrholsäure 190.
 Myrtaceae 23, 24, 25, 192.
 Myrte 565.
 Myrtenöl 23, 192.
 Myrtenylazetat 192.
 Myrtol 192, 193.
 Myrtusarten 192.
 Myrtus communis L. 23.
 Myxödem 462, 497.
 N.
 Nadelholztee 39, 67, 68.
 Nadelöl 20.
 Nagel 81, 280, 281, 458, 506, 594.
 Nagelbett 459.
 Nagelbleiche 324.
 Nägel, eingewachsene 274.
 Nagelfalz 459.
 Nagelfärbung 36.
 Nagelfett 487, 488.
 Nägel, Krankheiten der 512.
 Nagelpflege 109, 245, 617ff.
 — Farbstoffe für 254.

Nagelpflege, Sauerstoff in der 324.
 Nagelpolierstifte 597.
 Nägelpolitur 98, 187.
 Nährpulver 1.
 Naphthalin 39, 40, 45, 67, 76, 182, 194, 212.
 — im Irisöl 174.
 Naphthene 39, 86, 105.
 Naphtol 67, 72ff., 76, 158, 212, 334, 463.
 — Schädlichkeit 366.
 Naphtoläther 210, 212, 227, 236.
 Naphtoläthyläther 225.
 Naphtolgelb 250, 253.
 — FYAS 250.
 — S 250.
 — S extra conc. 250.
 Naphtolgrün B 250, 253.
 Naphtolmethyläther 225.
 Naphtol Yellow 250.
 Naphtylaminsulfosäure-azo-Naphtolsulfosäure 250.
 Naphtylendiamin 364, 539.
 Narben 151, 153, 323.
 Narbenkeloide, hypertrophische 280.
 Narzissenöl 239.
 Nargol 274.
 Nasenkrankheiten 161.
 Nasenröte 75.
 Natriumazetat 216, 298.
 Natriumbenzoat 219.
 Natriumbenzylat 219.
 Natriumbicarbonat 285.
 Natriumbisulfat 283.
 Natriumborat 77.
 Natriumcarbonat 4, 24, 58, 285, 346.
 Natriummetaphosphat 299.
 Natriumperborat 300, 315, 643.
 Natriumpersulfat 643.
 Natriumphosphat, Mono-299.
 Natriumsulphydrat 285.
 Natriumsulfit 326.
 Natriumsuperoxyd 300, 303.
 Natriumsuperoxydseife 630.
 Natriumsuperoxyd-Salben-seifenstift 146.
 Natronlauge 284.
 Natronseife-Phenol 71.
 Neapolitanischer Alaun 80.
 Nebennieren 51, 463.
 Nelken 681, 701.
 Nelkenblüten 701.
 Nelkenduft 224.
 Nelkengewächse 35.
 Nelkenöl 24, 193, 211, 221, 222, 327, 370, 700.
 — Desinfektionswirkung von 165.
 Nelkenpfeffer 24.
 Nelkenstiele 683, 704.
 Nelkenstielöl 194.
 Neomenthol 204.
 Neptunblau BG 252.
 Nerilodol 189.

Nerol 21, 173, 176, 178, 181, 183, 188, 189, 190, 191, 192, 200, 207.
 Neroliessenz 443.
 Nerolin 212, 681.
 — alt, neu 225.
 Nerolikampfer 189.
 Neroliöl 21, 189, 210, 214, 216, 217, 219, 220, 226, 239, 370, 680.
 Neroli Portugal 189.
 Nerven 483, 511.
 Neßlers Reagens 59.
 Netzfett 103.
 Neugelb 245, 251.
 Neugrün, krist. 251.
 Neurot 245.
 Neuweiß 82, 244.
 Ngaikampfer 170, 180.
 Niaouliöl 196, 214.
 Nickeloxydul 254.
 Nickelsalze 534.
 Nickelverbindungen 272, 622.
 Niederländisch-Indien, Weltwirtschaft 690.
 Nierenfett 103.
 Nigella damascena L. 176.
 Nihilum album 244.
 Nikotin 397, 466.
 Nilrot 483.
 Niobeöl 212, 218, 227.
 p-Nitroanilin 75.
 Nitrobenzol 2, 210, 211, 225, 237, 239, 390.
 — Schädlichkeit 365.
 Nitrofarbstoffe 250.
 Nitroguajakol 390.
 Nitrophenol 401.
 Nitrosoäthylanilin 390.
 Nitrosofarbstoffe 250.
 Nitrosonaphtolsulfosaures Natrium 250.
 Nitrothiophen 390.
 Nix alba 244.
 Nonylaldehyd 174, 179, 183, 187, 220, 231.
 Nonylalkohol 213, 228.
 Nonylen 191.
 Nonylsäure 207.
 Nopalschildlaus 55.
 Norisoborneol 176.
 Nortricycloeksantalan 176.
 Novargan 274.
 Norwegen, Patentrecht 650.
 Novojodin 425.
 Novozone 304.
 Nüancin 533.
 Nucin 364.
 Nuklein 61.
 Nukleole 485.
 Nürnberger Rot 84.
 Nußextrakt 535.
 Nußöl 85, 92, 98.
 Nußsaft 620.
 Nußschalen 37, 543.
 Nußschalenextrakt 325.
 Nußschalentinktur 542.

O.

Oberhaut 487.
 Oberhautfett 487, 488.
 Ochsenklauenöl 102.
 Ocimen 206, 207.
 Ocimumarten 205.
 Ocker 83, 136, 245, 253, 254, 510.
 Ocotea caudata 180.
 — Mez. 22.
 Octylaldehyd 187.
 Octylen 187, 191.
 Octylsäure 201.
 Odol 282, 366, 376.
 Odoriphore Gruppen 392.
 Offene Beine 158.
 Ohrenschmelz 487, 488.
 Oktylaldehyd 220, 231.
 Oktylalkohol 213, 228.
 Ölbaum 99.
 Öbleiche 92.
 Öl, bleihaltiges — zum Haarfärben 4.
 Öle 5, 85ff., 592.
 Oleaceae 25, 199.
 Öle, ätherische 18, 164ff.
 Olea europaea 99.
 Öle, animalische 102.
 Olease 99.
 Olefine 67.
 Öle, Drehungsvermögen 93.
 Öle, Gewinnung der 91.
 — Leitfähigkeit der 93.
 — pflanzliche 134.
 — Prüfung der 92ff.
 — rektifizierte 166.
 — terpenfreie und sesquiterpenfreie 167.
 — vegetabilische 97ff.
 — Verfälschungen 93, 97.
 — Verwendung und Wirkungsweise 116.
 Olein 86, 94, 99, 100, 102, 104.
 Ölemulsionen 576.
 Oleo-butyro-palmitin 91.
 Oleodimargarine 99.
 Oleo-dipalmitin 91.
 Oleo-distearin 91.
 Oleo-palmito-stearin 91.
 Oleum Abielmoschi seminis 192.
 — Absinthii 207.
 — Amomi seu Pimentae 193.
 — Amygdalarum 147.
 — — amarum 183.
 — — dulcium 98.
 — Andropogonis citrati 171.
 — — muricati 172.
 — Anethi 198.
 — Angelicae 198.
 — Anisi 197.
 — — stellati 20, 177.
 — Anonae 177.
 — Anthos 23.
 — Arachidis 98.
 — Asari canadensis 176.

- Oleum Aurant. 47.
 — Aurantii amari 21, 187.
 — — dulcis 21, 187.
 — Balaninum 99.
 — Balsami Copaivae 184.
 — — peruviani 185.
 — — Tolutani 185.
 — Basilici 205.
 — Benzoinat. 136.
 — Bergamottae 188.
 — Betulae empyreumati-
 cum 39.
 — Betulae lentae 175.
 — Brassicae 98.
 — Cacao 101.
 — Cadini 361.
 — Cadinum 39.
 — Cajeputi 195.
 — Calami 174.
 — Cannabis 97.
 — Canangae 177.
 — Carvi 196.
 — Caryophyllorum 193.
 — — e stipitibus 194.
 — Cascarillae 191.
 — Cetacei 114.
 — Chamomillae 207.
 — — Romanae 206.
 — Cinnamomi Cassiae 179.
 — — zeylanici 178.
 — Citri 186.
 — Coccois 100.
 — Coriandri 196.
 — Cubebarum 175.
 — Cupressi 170.
 — Dracunculi 206.
 — Elemi 191.
 — Eucalypti 194.
 — Foliorum Patchouli 205.
 — Foeniculi 197.
 — Gaultheriae 26, 198.
 — Geranii 185.
 — Gossypii 97.
 — Hedeomae 201.
 — Hyssopi 201.
 — Iridis 174.
 — Juniperi 170.
 — Juniperi empyreumati-
 cum 39.
 — Krotonis 100.
 — Kuromoji 181.
 — Lauri foliorum 181.
 — Laurocerasi 184.
 — Lavandulae 200.
 — Levistici 198.
 — Ligni Cedri 170.
 — — Guajaci 186.
 — Ligni Santali 175.
 — Limettae 188.
 — Linaloes 191.
 — Macidis 178.
 — Majoranae 202.
 — Mandarinae 189.
 — Masticis 191.
 — Melissae 201.
 — Menthae Crispae 205.
 — Pinipumilionis 20.
 — Menthae Piperitae 203.
 — — Pulegii 203.
 — Myrciae 193.
- Oleum Myrrhae 190.
 — Myrti 192.
 — Napi 98.
 — Nucis moschati 178.
 — Olibani 190.
 — Olivarum 99.
 — Origani Cretici 202.
 — Palmae 100.
 — Palmarosae seu Geranii
 — Indicum 171.
 — — pedum tauri 102.
 — Petitgrain 190.
 — Pini Pumilionis 169.
 — Raparum 98.
 — Ricini 99.
 — Rosarum 30, 182.
 — Rosmarini 199.
 — Rusci 39, 361.
 — — siehe Laubholztee.
 — Rutae 186.
 — Salviae 201.
 — Santali 190.
 — Sassafras 25, 181.
 — Serpylli 203.
 — Sesami 97.
 — Sinapis 98, 182.
 — Spicae 200.
 — Styracis 182.
 — Tanaceti 206.
 — Templinum 168.
 — Terebinthinae 20.
 — Thymi 202.
 — Tiglii 100.
 — Vaselini 107.
 Olibanol 191.
 Olibanoresen 45.
 Olibanum 48, 681.
 Olibanumöl 190.
 Olivenöl 90, 92, 97, 99, 103,
 125, 127, 130, 135, 522,
 694, 696, 701.
 — Verseifung 124.
 Ölkuchen 92.
 Öllösungen 16.
 Ölpalme 100.
 Ö.raum der Zellen 19.
 Ö.samenemulsion 576.
 Ölsäure 52, 90, 97, 98, 99,
 100, 103, 104, 115, 124,
 148, 174, 190.
 Ölseife 104.
 Ölspektren 92.
 Önanthoduft 220.
 Ondulierbrillantine 610.
 Operment 80, 349.
 Opium 8.
 Opodeldok 284, 378.
 Opoponax 681, 686, 690.
 Opoponaxöl 190.
 Orange 19, 21.
 — A (G) 250.
 — extra 250.
 — MN, MNO 251.
 — P 250.
 — II 250.
 Orangenblütenduft 212, 219,
 225.
 Orangemennige 245.
 Orangenblüten 681, 701, 702.
 Orangenblütenöl 189.
- Orangenblütenöl, süßes 189.
 Orangenblütenwasser 21, 189.
 Orangenduft 213.
 Orangenöl 370, 395.
 Orangenschalenöl, bitteres
 187.
 — süßes 187.
 Orcein 247.
 Orchidaceae 26, 219.
 Orchideenduft 212.
 Orchilla 247.
 Orcin 247, 485.
 Organotherapie 50ff.
 Oricello 247.
 Origanumarten 202.
 Orlean 38.
 Orseille 247, 253.
 Orseillekarmin 247.
 Orseillepurpur 247.
 Ortizon 327, 333, 334, 355,
 445.
 Oryza sativa 29.
 Orzin-Salzsäure 31.
 Osmophore Gruppen 392.
 Österreich, Patentrecht 650.
 Österreich-Ungarn, Welt-
 wirtschaft 694.
 Oxalsäure 31, 281.
 Oxalsäure-Phenol 70.
 Oxodon 291.
 Oxon 291.
 Oxy-Benzoesäureester 401.
 Oxycholesterin 118.
 Oxygar 297.
 Oxygenogenzahnwatte 329.
 Oxy- α -naphthochinon 37.
 Oxybenzaldehyd 401.
 p-Oxybenzolsäure 43, 44.
 Oxydasen 315.
 Oxydative Desinfektions-
 mittel 419.
 o-Oxyhydrozimtsäure (Meli-
 lotsäure) 27.
 Oxyolith 291.
 Oxybenzaldehyd 212.
 Oxybenzoesäure 212.
 Oxybenzylidenchloridphos-
 phat 220.
 Oxyfettsäuren 90, 97.
 Oxyhydrozimtsäurelakton
 220.
 Oxyptadecylsäure 198.
 Oxyphenylpropionsäure-
 laktone 222.
 Oxynitrito 320.
 Oxyprolin 55.
 Oxypyrolidinkarbonsäure
 482.
 Oxyzimtsäure 230.
 Oxyzimtsäurelaktone 27, 220.
 Ozet 375.
 Ozetbäder 320.
 Ozokerit siehe auch Erd-
 wachs 106, 109.
 Ozon 90, 305ff., 310, 335,
 419.
 — zu Desinfektionszwecke
 337.

P.

- Pacinische Körperchen 452.
 Palmarosaöl 21, 171, 186, 217, 680, 687.
 Palmfett 103, 116.
 Palmin 101.
 Palmitin 94, 99, 100, 101, 102.
 Palmitin-Myricylester im Wachs 113.
 Palmitinsäure 89, 97, 99, 100, 103, 104, 148, 173, 174, 176, 183, 190, 191, 192, 193, 206, 207.
 Palmitinsäurecetylerster 52, 114.
 Palmitinsäure im Wachs 110.
 Palmitinsäuremyricylester 51.
 Palmkatechu 248.
 Palmkerne 680, 704.
 Palmkernöl 100, 102, 126, 697, 704.
 — Verseifung 124.
 Palmodistearin 91.
 Palmöl 89, 91, 100, 127, 679.
 — Verseifung von 124.
 Panamarinde 35.
 Papilionaten 27.
 Papillarkörper 450.
 Pappelknospen 20, 696.
 Pappelkohle 549.
 Papyrus Ebers 4, 514, 542.
 Paracotorindenöl 224.
 Paraffin 39, 67, 96, 101, 102, 104, 106, 107, 108, 114, 130, 179, 577, 679, 697, 698, 705, s. auch Paraffinum.
 — im Wachs 113.
 Paraffinkräuze 355.
 Paraffinöl 98, 107.
 Paraffinsalbe 377.
 Paraffinsäure 106.
 Paraffinum liquidum 107, 134, t. auch Paraffin.
 — solidum 108, 134, 356.
 Paraform 427.
 Paraguay, Weltwirtschaft 686.
 Para, Gold coast 49.
 — hard cure 49.
 Parakautschuk 48.
 Parakressenöl 206.
 Paralysol 431.
 Parameria glandulifera Benth. 49.
 Pariserblau 245.
 — löslich 245.
 Pariser gelb 245.
 Parasitäre Dermatosen 140
 — Haarkrankheit 79.
 Parasiten 74.
 Parenchym 8, 11.
 Parfüm 20, 26, 689.
 Parfümerie 239, 682.
 Parfümerien, Weltwirtschaft 685, 692.
 Parfüm, Färben von 249, 252, 253.
 — Färbung 247, 248.
 — Technologie 602.
 — Weltwirtschaft 679.
 Parfümierung, Methoden der 598ff.
 Parfümierungstechnik 631.
 Pariserrot 84.
 Parosmie 407.
 Parthenium argentatum A. Gr. 49.
 Pasta Albuminis aluminata 147.
 — amygdalarum simplex 613.
 — Bismuthi oxychlorati 148.
 — Lassar 135.
 — lepismatica 141, 142, 143.
 — Zinci mollis 155.
 — — sulfurata 138.
 — — — rubra 136.
 — — — Unna 142.
 — — — vulgaris 135.
 Pasten 30, 32, 40, 54, 78, 382, 379, 592ff.
 — Alaun- 80, 146.
 — Deck- 146.
 — eigentliche 593ff.
 — Schmirgel- 83.
 — Trocken- 134.
 — Wasser- 154.
 — Zinkschwefel- 134.
 Pastillen 596.
 Pastilli hydrargyri oxycyanati 423.
 Pastinaköl 213.
 Patchouli 25.
 Patchouliöl 205, 680, 691, 700.
 Patentblau A 252.
 Patentschutz, Ausnahmen vom 647.
 Patentwesen 635.
 Pâtes d'Amandes 613.
 Patschuli 410.
 Patschuliblätter 681, 690, 691.
 Pear oil 216.
 Pebeco 352.
 Pech 107.
 Pegukatechu 248.
 Peine 222.
 Pelargonaldehyd 220.
 Pelargoniumöl 185.
 Pelargonium (zonale) 18, 21.
 Pelargonsäure 220.
 Pelargonsäureester 213.
 Pellagra 502, 504.
 Peloteuse 628.
 Pemba, Weltwirtschaft 683.
 Pemphigus 502.
 Penang 24.
 Penetranz, Geruchs- 403.
 Pennyroyalöl 201.
 Penta(digalloyl)glucose 12.
 Pentan 74.
 Pentosen 31, 33, 34, 201.
 Pepsindunstumschlag 152.
 Pepsin-Glyzerin-Mischungen 153.
 Peraquinsalben 323.
 Perboral 334.
 Perborat 291, 301, 339.
 Perboraxe 301, 339.
 Percarbonat 318.
 Pergenol 327, 355, 420.
 Perglutyl 297.
 Perglyzerin 382.
 Perhydrit 299, 333, 355.
 Perhydrol 145, 146, 293, 296, 304, 328, 355, 420, 529, 630.
 Perhydrocreme 522.
 Perhydrole 322.
 Perillaalkohol 171.
 Perkaglyzerin 356, 382.
 Perkins Reaktion 97.
 Perlweiß 244.
 Permanentweiß 82, 244.
 Permanganate zu Bädern 318.
 Pernambuco scarp. 49.
 Pernambukholz 247.
 Pernatrolseife 342.
 Perodont 329.
 Peroxole 334, 420.
 Peroxydase 472.
 Peroxyde 303ff., 384.
 Perphosphate 340.
 Persalze 291, 300, 553.
 — Sauerstoff, naszierender, aus 300.
 Persien, Weltwirtschaft 690.
 Persio 247.
 Persische Haarfärbemittel 535.
 Perspiratio insensibilis 471.
 Persulfate 318, 437.
 Peru 13.
 Peru, Weltwirtschaft 686.
 Perubalsam 15, 43, 47, 129, 216, 229, 443, 603, 681, 684, 686.
 — Schädlichkeit 371.
 Perubalsam-Ersatz 47.
 Perubalsamöl 185, 218.
 Perugen 371.
 Peruresinotannol 47.
 Peruydpulver 324.
 Petitgrainöl 21, 189, 190, 214, 217, 221, 680, 685, 686.
 Petroläther 74.
 Petroleum 195, 200, 204, 584.
 — in Cassiaöl 179.
 Petrosulfol 62, 63.
 Pfeffer 17, 395.
 Pfefferminz 16, 22, 566, 683, 697.
 Pfefferminzduft 218, 222.
 Pfefferminzgeruch 390.
 Pfefferminzöl 15, 22, 164, 203, 218, 222, 327, 370, 680, 688, 695, 697, 698, 699, 700.
 Pfeffer, Nelken- 24.
 Pfeilwurzel 30.

- Pferdekammmett 103.
 Pferdeklauenöl 102.
 Pfirsichkerne 184.
 Pfirsichkernöl 98.
 Pflanzenbutter 101.
 Pflanzenhaar 11, 30.
 Pflanzenkohle 66.
 Pflanzenpulver 27.
 Pflanzensamen, Auspressen 92.
 Pflanzensäuren 15, 16.
 Pflanzenschleime 30.
 Pflaster 5.
 — kosmetische 157ff.
 — Schädlichkeit 356.
 Pflasterstreichmaschinen 656.
 Phagozyten 542.
 Phäophytin 249.
 Pharyngiten 328.
 Phellandren 20, 169, 171, 177, 179, 180, 181, 185, 187, 191, 193, 195, 196, 198, 204, 205, 207.
 Phenanthren 67, 76.
 Phenol 69, 76, 212, 221, 334, 413, 437, 445, 463.
 — Schädlichkeit 362.
 Phenoläther 39.
 Phenolcarbonsäuren 12, 39.
 Phenol, Desinfektion durch 428.
 Phenole 12, 39, 43, 67.
 Phenolkarbonsäure 43.
 Phenol-Oxalsäure 70.
 Phenolpräparate 70.
 o-Phenolsulfosäure 74.
 Phenolut 71, 431.
 Phenostal 71, 432.
 Phenylform 71.
 Phenylacrolein 222.
 Phenylalanin 55, 481, 482.
 Phenyläthylalkohol 176, 183, 185, 189, 216, 228.
 Phenylazetaldchyd 211, 212, 222, 228, 234.
 Phenylchlormilchsäure 222.
 Phenylidibrompropionsäure 213.
 Phenylidichlorpropionsäure 213.
 Phenylidiimid 390.
 Phenylenbraun 251.
 Phenylendiamin 538.
 p-Phenylendiamin 32, 52, 75, 537.
 — Schädlichkeit 364.
 Phenylessigsäure 189, 218.
 Phenylessigsäureäthylester 218.
 Phenylessigsäureester 212, 216, 229.
 Phenylessigsäuremethylester 218.
 Phenylglyzincarbonsäure 212, 227, 237.
 Phenylmagnesiumbromid 216.
 Phenylpropylalkohol 212, 216, 228.
 Phenylpropylazetat 179.
 Phenyltolyläther 236.
 Philippinen, Weltwirtschaft 690.
 Phlobaphene 12, 383.
 Phloroglucin 12, 43.
 Phloroglucin-Salzsäure 31.
 Phlorole 40.
 Phlorolmethyläther 207.
 Phloxin 129, 254.
 Phobrol 71, 432, 437.
 Phönix 364.
 Phosphathydrosis 495.
 Phosphatide 465.
 Phosphorsäure 280.
 Phthalsäureester 200, 205.
 Phytolsäure 90.
 Physikalische Chemie in der Kosmetik 374ff.
 Physiologie der Haut 461ff.
 Phytol 249.
 Phytostearin im Wachs 112.
 Phytosterine 44.
 Physiologische Kochsalzlösung 77.
 Phytostearin 99, 111.
 Picea excelsa 169.
 Pickeln 136.
 Pigmentation 146, 147, 276, 280.
 Pigmente 61, 70, 78, 79, 284, 285, 286, 506.
 — Biochemie 490.
 Pigmententstehung 473.
 Pigmentoid 473.
 Pigmentmal 271.
 Pigmentophagen 541.
 Pikraminsäure 251.
 Pikrinsäure 250, 485.
 Pilae Mattiaceae 542.
 Pilierrmaschine 128, 627.
 Pillen 596.
 Pillenmaschine 597.
 Pillenmaschinen, Patentierbarkeit 656.
 Pilokarpin 466.
 — Schädlichkeit 367.
 Pimarsäure 48.
 Pimenta acris W. 25.
 Pimentaarten 193.
 Pimenta officinalis Lindley 24.
 Pimentöl 193, 224.
 Pimpinella anisum L. 15, 20.
 Pimpinellaarten 197.
 Pine appel oil 218.
 Pinen 20, 21, 22, 24, 165, 168, 169, 170, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 185, 186, 187, 189, 190, 191, 192, 193, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 211, 214, 223, 230, 234, 397, 402.
 Pinenchlorhydrat 217, 223, 228, 230.
 Pinkus' Haarscheiben 468.
 Pinocamphon 202.
 Pinocarveol 195.
 Pinusarten 167, 169.
 Pinus laricio Poiret
 — montana Mill. 20.
 — nigra 20.
 — silvestris 20.
 — uliginosa Neum. 20.
 Piperaceae 175.
 Piper Cubeba L. 175.
 Piperin 17.
 Piperonal 26, 180, 222, 228.
 Piperonyl-Piperidin 17.
 Piperonylsäure 180.
 Piscarol 63.
 Pistacea Lentiscus 191.
 Pitral 68.
 Pittylen 68, 73, 361, 362, 383.
 Pityriasis versicolor 506.
 Pixasapol 68.
 Pixavon 68.
 Pix liquida 39, 361.
 — lithranthracis 40.
 Placenta amygdalarum 318.
 Plasma 472.
 Plastin 485.
 Plastische Massen 594.
 Plastische Massen 592ff., 594.
 Plethora 506.
 Plethysmograph 497.
 Plumbum subaceticum 149.
 Pogostemonarten 205.
 Pogostemon Heyneanus Benth. 25.
 — Patchouli Pell. 25.
 Poleiminze 203.
 Poleiöl 203.
 — amerikanisches 201.
 Polcyöl 222.
 Polianthes tuberosa L. 22.
 Polieren der Nägel 594.
 Poliermittel 56, 81, 82, 83, 84, 245, 280, 281, 642.
 Polituren 98, 109.
 Polychroit 247.
 Polysaccharide 28, 31, 33.
 Pollenkörner 11.
 Pomade 5, 20, 21, 25, 52, 61, 348.
 — Jasmin- 199.
 Pomaden 98, 99, 103, 114, 169, 581, 597, 688.
 — harte 581.
 — Harz- 585.
 — Färben von 248, 249, 253.
 — Konservierungenvon 598.
 — Lanolin- 585.
 — Parfüm 171, 173, 174, 177, 178, 179, 181, 183, 185, 186, 187, 188, 190, 191, 193, 194, 202, 203, 205, 207, 240.
 — Stangen- 586.
 — Vaseline- 584.
 Pomeranze 21, 190.
 Pomeranzenöl 190, 196, 395, 680, 694, 700.
 — süßes 213, 214, 220.
 Pomeranzenschalenöl 370.

Pomeranzenschalenöl, bitteres 187.
 — süßes 187.
 Ponceau 3 B 251.
 Pon Gaban 248.
 Populus nigra L. 20.
 Portugalöl 187.
 Portugalhaarwasser, Färbung von 711.
 Portugal, Patentrecht 655.
 — Weltwirtschaft 695.
 Postgelb 245.
 Potasche 129, 286, 346, 577.
 Pottwal 54.
 Pourpre française 247, 646.
 Präservozon 333.
 Präzipitatsalbe 350.
 Präzipitin 503.
 Preßtalg 103.
 Preußisch-Rot 84.
 Priesterärzte 4.
 Primal 325, 364, 539, 546.
 Probespiritus 268.
 Progressiv 534.
 Prolin 55, 482.
 Propionaldehyd 227.
 Propionsäure 34.
 Protargol 274, 423.
 Proteine 56, 58.
 Protium altissimum 22, 181.
 Protocatechualdehyd 221, 232.
 Protokatechualdehydäthyläther 222, 389.
 — methyläther 26.
 — methylenäther 26.
 Protoelastose 481.
 Protokatechusäure 43, 44.
 Protoplasma 69.
 Protoveratrin 17.
 Provencreröl 99.
 Providoform 438.
 Providol(seife) 278.
 Prunus Amygdalus 183.
 — amygdalus var. dulcis 98.
 — Armeniaca 184.
 — Laurocerasus 184.
 Prurigo 499, 570.
 Pruritus 139.
 Pseudobutylkresol 226.
 Pseudobutylkresolmethyläther 226.
 Pseudobutylkresolmethyläthercyanid 237.
 Pseudobutyltoluol 212, 225.
 Pseudobutyltoluolsulfosäure 237.
 Pseudobutyltolylcyanid 226.
 Pseudobutylxylol 212, 226.
 Pseudobutylxylolcyanid 226.
 Pseudoedrol 171.
 Pseudojonon 223, 235.
 Psoriasis 487, 496, 507, 512.
 Pterocarpusarten 248.
 Ptomaine 503.
 Ptyriasis 495.
 Pubertät 456, 462.
 Puder 27, 36, 38, 55, 56, 135,

350, 379, 383, 507, 508, 509, 510, 514ff., 678, 696, 706.
 — anorganische Materialien für 517.
 — bläichende 522.
 — färbung 252, 253, 520, 521.
 — Geschichtliches 514ff.
 — Gletscher- 254.
 — Grundlagen für 83 244.
 — mineralische 29, 135.
 — organische Materialien für 519.
 — Parfüm 174, 177, 182, 184, 185, 186, 187, 191, 193, 199, 205, 207, 240.
 — Patent- 642.
 — Quecksilber- 276.
 — schweißsaugende 521.
 — Sonnen- 254.
 — Weltwirtschaft 679.
 — wohlriechende 24, 30.
 Pulcherine 606.
 Pulegon 201, 203, 401.
 Pulver 589ff.
 — Parfümierung 599.
 Pulvis cuticolor 140.
 Pulvis dentrificius nigris 549.
 — fluens 157.
 — — ichthyolisatus 149.
 Pumilon 169.
 Purpurgallin 536.
 Pusteln 63, 509.
 Putrescin 503.
 Pyonin 65.
 Pyrazoline 397.
 Pyrenoide Substanz 473.
 Pyridin(basen) 40, 67, 262, 285, 397.
 Pyrogallol 12, 40, 74, 140, 157, 158, 160, 463, 509, 512, 535, 536, 622.
 — Schädlichkeit 363.
 Pyrogallolsalbenstifte 144.
 Pyrogallussäure 325.
 Pyroloxin 485.
 Pyrrole 397.

Q.

Quarz 81.
 Quarzlampe 417.
 Quecksilber 350, 463.
 Quecksilberchlorid 73.
 Quecksilberoxyd 158.
 Quecksilber-Karbolguttaplast 150, 163.
 Quecksilber, kolloidales 278.
 Quecksilberoxycyanid 436, 437.
 Quecksilberpräparate 436, 437, 438, 507.
 Quecksilberpräcipitat 158.
 Quecksilbersalbe 146.
 Quecksilberseife 275, 276.
 Quecksilberseifenspiritus 277.
 Quecksilbersulfid 84, 245, 350.

Quecksilbilverbindungen 275.
 — organische 276.
 Quellung 29, 58.
 Quellsalze 59.
 Quellsand 81.
 Quellung 77.
 Quellwasser 57.
 Quendel 16, 24.
 Quendelöl 203.
 Quillajarinde 35, 371.
 Quillaja saponaria Molina 35.
 Quillajasäure 371.
 Quittenschleim 589.

R.

Radices (Radix) 8.
 Radix Iridis 24, 26.
 — Ratanhiae 13.
 Rangoon 49.
 Ranunculaceae 176.
 Ranzidität 116, 137.
 Ranzigwerden der Fette 87, 93.
 Rapinsäure 90.
 Raps 687, 692, 695.
 Rapsöl 98.
 Rasiercreme 608.
 Rasiergallerte 642.
 Rasiermaske 638.
 Rasiermittel 101, 102, 104, 108.
 Rasierpinsel 638.
 Rasierpuder 521.
 Rasierseife 381, 607.
 Rasierstein 80.
 Rasierstifte 597.
 Rasticks 620.
 Ratanhiagerbsäure 294.
 Ratanhiatinktur 248.
 Ratanhiawurzel 13, 15, 16, 253.
 Räucherkerzchen 594, 623.
 Räucheressenzen 624.
 Räuchermittel 623.
 Räucherpapier 623.
 Räucherpastillen 594.
 Räucherpulver 623.
 Rauschgelb 80, 349.
 Rautenöl 186, 219.
 Reaktionen auf Teerbestandteile 76.
 Rechtsschutz 635.
 Reduzierende Salben 134.
 Regenwasser 57.
 Reichert-Meißlsche Zahl 94, 112.
 Reinfarnöl 206, 223.
 Reismehl 129, 135, 510.
 Reisstärke 15, 29.
 Reizlinderung 74.
 Reizwirkung 355.
 — von Drogen 16, 18, 22, 47, 48, 51, 54, 59, 78.
 Rektifizierte Öle 166.
 Renaissance 5.
 Reng 535, 620.
 Reseda 129.

- Resedenblüten 701, 702.
 Resen 44, 45.
 Resina benzoës 443.
 Resine 44.
 Resinole 43.
 Resinolsäure 43.
 Resinotannole 43.
 Resorcin 43, 73, 76, 140,
 158, 160, 463, 509.
 Resorcinacetat 74.
 Resorcindunkelbraun 251.
 Resorcinsalbenstifte 144.
 Resorcin, Schädlichkeit 362.
 Resorption 463, 497.
 Rete malpighi 450.
 Reten 39, 43, 76.
 Retezapfen 450.
 Réunion 22.
 — Weltwirtschaft 683.
 Rhabarber 11, 621.
 Rhiz. Irid. flor. 47.
 Rhizomata 8.
 Rhodamin 253.
 Rhodamine 253.
 Rhodan 496.
 Rhusma 349.
 Rhus acumin. 101.
 Rhus. remicifera 101.
 — succedanea 101.
 — sylvestris 101.
 Riban 235.
 Ribes nigrum 18.
 Ricinus communis 99.
 Riechkissen 22, 24.
 Riechstifte, Parfüm 240.
 Riechstoffdrogen 18, 24, 52.
 Riechstoffe 51.
 — Absorptionsdauer 410, 411.
 — Darstellung der 227.
 — Flüchtigkeit der 409.
 — synthetische 209, 681, 705.
 — Verdampfung 410.
 — Verwendung 238ff.
 — Volkswirtschaftliches
 240.
 Rinderdrogen 8.
 Rinderfußöl 102.
 Rindermark 52, 103.
 Rindermarkfett 116.
 Rindertalg 93, 102, 103.
 Rindsfett 91.
 Rindstalg 91.
 Rizinolsäure 90, 432.
 Rizinusöl 15, 90, 91, 92, 99,
 130, 173, 194, 195, 262,
 512, 679, 680, 687, 688,
 694.
 Rizinusöl-Kaliseife 72.
 Rizinusölseife 213.
 — Verseifung von 124.
 Rizinussaat 690.
 Rizinussamen 87, 687.
 Robiniaöl 239.
 Roggenmehl 135.
 Roggenstärke 29.
 Rohöl 92.
 Römer 4, 515, 678.
 Rongalit 483.
 Rosa alba 182.
 Rosacea 73, 75, 141, 144,
 150, 182, 271, 272.
 Rosaceen 21, 35.
 Rosa centifolia L.
 — damascena 182.
 — — Mill. 21.
 — gallica L.
 Rosen 701.
 Rosenblüten 681, 701, 702,
 704.
 Rosenduft 213, 214.
 Rosenextrakt, Färbung 711.
 Rosengeruch 608.
 Rosenöl 21, 30, 114, 129,
 164, 182, 216, 220, 239,
 398, 370, 565, 678, 689,
 692.
 Rosenöl, Verfälschungen von
 183.
 Rosenparfüm 632.
 Rosenpomade 21.
 Rosenwasser 21, 183, 678,
 690.
 Rosmarin 16, 23, 695.
 Rosmarinöl 199, 200, 223,
 262, 370, 680, 696.
 Rosmarinus offic. 23, 199.
 Roßkastanie 35.
 Röte 135, 506.
 Rotholz 38, 247.
 — ostindisches 38.
 — westindisches 38.
 Rottanne 169.
 Rötung der Haut 16.
 Rouge en tasses, assiettes,
 feuilles, écaillés 246.
 Rubiaceen 27.
 Rüböl 90, 92, 97, 98, 99, 100,
 102, 486.
 Ruder 235.
 Ruffinische Endorgane 469.
 Rumänien, Weltwirtschaft
 695.
 Runzeln 77, 447.
 Rusagras 171.
 Ruß 66.
 Rußland, Patentrecht 655.
 — Weltwirtschaft 695.
 Rutaceae 21, 186.
 Ruta graveolens 186.
 S.
 Sabacinsäure 99.
 Sabadillensamen 17.
 Sachetpulver, Parfüm 239.
 Sadebaum 22.
 Safflor 246.
 Safflorgelb 246.
 Safflorkarmin 246.
 Safflower 246.
 Safran 247.
 Saflor 38.
 Safran 18, 38, 247, 678.
 — bâtard 246.
 — d'Inde 246.
 — wilder 246.
 Safranin 253.
 Safraninmarken 252.
 Safransurrogat 247.
 Saffrol 24, 25, 129, 177, 178,
 180, 181, 211, 225, 369,
 401, 704.
 Sagostärke 30.
 Sagrotan 72, 436, 437.
 Saigonzimt 23.
 Salbe, graue 278.
 Salbei 13, 15, 16, 695.
 Salbeiöl 201, 223.
 Salbe, Jod- 79.
 — Jodkalium- 78.
 — Wilkinson- 141.
 Salben 30, 32, 40, 61, 62, 63,
 73, 78, 103, 110, 114,
 118, 379, 382, 511, 566, 581.
 — basis 133.
 — grundlage 21, 33, 52, 54,
 107, 114, 115, 121.
 — Kampfer in 180.
 — kosmetische 133ff.
 — Kühl- 154.
 — Lanolin 115.
 — lappen 160.
 — mülle 160.
 — Parfüm 188, 191, 204.
 — Quecksilber- 276.
 — reduzierende 134.
 — Schädlichkeit 356.
 — seifenstift, Natrium-
 superoxyd- 146.
 — stifte 144.
 — Wasser- 154.
 Salbzimmer 678.
 Salicaceen 20.
 Salizylaldehyd 210, 212, 220,
 221, 228, 230, 231, 232.
 Salizylaldehyd-methyläther
 179.
 Salicylguttaplast 143.
 Salizylchloroform 298.
 Salizylpaste 137.
 Salizylpflaster 143.
 Salizylsäure 15, 131, 135,
 137, 140, 143, 144, 157,
 158, 160, 162, 179, 200,
 201, 281, 334, 359, 445,
 463, 552, 598, 630.
 Salizylsäureäthylester 212.
 Salizylsäureester 229.
 Salizylsäureisoamylester
 212.
 Salizylsäuremethylester 26,
 186, 212, 219, 227, 371.
 Salizylsäure, Schädlichkeit
 366.
 Salizylsäureseife 131.
 Salkowsky - Hesse - Chole-
 sterin-Reaktion
 Salol 282, 376, 552.
 — Schädlichkeit 366.
 Salpetersäure 280, 347.
 Salubrin 657.
 Salven 201.
 Salvia offic. 13, 23, 201.
 Salz 76ff., 129, 132.
 Salze 283ff., 285, 567, 597.
 — Giftigkeit der 349.
 Salzsäure 280.

- Salzsole 76.
 Samendrogen 8.
 Samen, Weltwirtschaft 681.
 Sand 81.
 Sandbäder 497.
 Sandelholz 248, 253, 680, 687, 690, 691, 704.
 — rotes 247, 248, 254.
 Sandelholzöl 175, 190, 687, 695.
 San Salvador, Weltwirtschaft 684.
 Santalaceae 175.
 Santalen 176.
 Santalin 248.
 Santalal 176.
 Santalon 176.
 Santalsäure 176.
 Santalum album L. 175.
 Santen 169, 168, 176, 397.
 Santenon 176.
 Sapindaceen 35.
 Sapindus Mukorosi Gaertn. 35.
 — Rarak DC. 35.
 — saponaria L. 35.
 — trifolius L. 35.
 Sapogenin 34.
 Sapogenol 34.
 Sapo kalinus 359.
 Sapokarbol 71, 431.
 Sapon. Ammon. stearinici 148.
 Sapokresol 431.
 Sapon. domest. pulv. 47.
 Saponaria offic. L. 35.
 Saponin 34, 316, 381, 641.
 — Schädlichkeit 371.
 Saponindrogen 34ff.
 Sapotoxin 372.
 Sappanholz 38, 247.
 Sapozone 341.
 Saprol 431.
 Sassafras officinalis Th. Fr. L. Nees et Eberm. 25.
 Sassafrasöl 181, 223, 369, 680, 695.
 Satinocker 83.
 Sattelnase 356.
 Saturnzinnober 84.
 Saubohnenmehl 253.
 Säuerlinge 57, 58.
 Sauerstoff 287ff., 355.
 — als Desinficiens 329.
 Sauerstoffs, Anwendung des 307ff.
 Sauerstoff aus Wasserstoff-superoxyd 292.
 Sauerstoffbäder 314ff., 375, 381, 384, 568.
 — Wirkung der 321.
 Sauerstoffbestimmung in Waschmitteln 342.
 Sauerstoffbewegung der Haut 484.
 Sauerstoffdarstellungsmethoden 288ff.
 Sauerstoff in der Antisepsis 330.
 — in der Haarpflege 322, 324.
 Sauerstoff in der Mund- und Zahnpflege 326.
 — in der Nagelpflege 324.
 — Inhalationen mit 311.
 — in statu nascendi 292.
 — in Wasch- und Waschbleichmitteln 338.
 Sauerstoffmundwasser 556.
 Sauerstoffpräparate 315.
 Sauerstoff, Quellen des 288ff.
 Sauerstoffsalben 145.
 Sauerstoff, Wichtigkeit im Lebensprozeß 307ff.
 Sauerstoffzahnpasten 554.
 Säureanthracenbraun 253.
 — R 251.
 Säureanthracenrot G 251, 253.
 Säureblau G 25.
 Säuredrogen 15.
 Säureweiß 279.
 Säuregelb 253.
 Säuren 279ff.
 — als Desinfektionsmittel 418.
 — anorganische 280ff.
 — Giftwirkung 346.
 Säureorange 250.
 Säuren, organische 281.
 Säureviolett 252, 253.
 Sansibar, Weltwirtschaft 683.
 Saussurea Lappa 207.
 Sawko 53.
 Schafgarbe 24, 566.
 Schafgarbenöl 206.
 Schafklauenöl 102.
 Schälkur 73, 77, 142, 158, 271.
 Schälmittel 73, 79, 141, 280, 281.
 Schälung 280.
 Schälwirkung 285.
 — des Schwefels 61.
 Schamhaare 349.
 Scharlach 2R extra conc. 250.
 — 3B fettlöslich 251.
 Schaummittel 34.
 Schaumzahl 381.
 Scheide, Spülwasser für 444.
 Schellack 262.
 Schiefer 62, 104, 105.
 Schieferöle 54.
 Schieferweiß 244.
 Schilddrüse 51, 462.
 Schildlaus 52.
 — Nopal- 249.
 Schimmel 233, 239.
 Schimmelpilze 87.
 Schimmels Test 173.
 Schiöl 191.
 Schlammbad 568.
 Schlambäder 497.
 Schlangenwurzelöl 176.
 Schleim 19.
 Schleimdrögen 30ff., 34, 55.
 Schleimdrüsen 482.
 Schleime 588ff., 592.
 — Konservierung 598.
 Schleimgallerten 31.
 Schleimhaut 12.
 Schleimpaste 594.
 Schleimsäure 31.
 Schmalze 85.
 Schmalzöl 92.
 Schmerfluß 12, 507.
 Schmerzpunkte 468.
 Schmerzsinn 468.
 Schmetterlingsblütler 27, 33 38.
 Schminke(n) 27, 36, 38, 55, 66, 82, 98, 99, 101, 108, 114, 348, 350, 507, 514ff., 597, 678, 696, 706.
 Schminken, Grundlagen für 244.
 — in Tabletten 522.
 Schminken, Anorganische Materialien für 517.
 — Organische Materialien für 519.
 — rote 247.
 — weiße 515.
 — Weltwirtschaft 679.
 Schminkestangen 586.
 Schminkfarben 84, 270, 520.
 Schminkpasten 83.
 Schminkpuder 83.
 Schminksalben 83.
 Schminkweiß 244.
 Schminke, Blatt- 246.
 — Farbe für 245.
 — Färbung von 248, 521, 252, 253, 268, 350.
 — flüssige 83, 248, 253, 376.
 — Geschichtliches 514ff.
 — Gesetze 523.
 Schminke, Parfüm 171, 174, 185, 187, 191.
 Schminke, Parfümierung 523.
 — rote 4, 522.
 Schmirgel 83.
 Schneeweiß 244.
 Schöllkraut 17.
 Schöngelb 83.
 Schönheitsmilch 614.
 Schorf 70, 279.
 Schornsteinfegerkrebs 361.
 Schuppen 98, 114, 115, 135, 512.
 Schuppenflechte 144.
 Schuppung 158.
 Schüttelbrillantinen 610.
 Schüttelmixturen 61, 376.
 Schutzkolloid 31, 376, 379.
 Schwamm 36.
 Schwangerschaft 462.
 Schwarzföhre 20.
 Schwarzkümmelöl 176.
 Schweden, Patentrecht 656.
 Schwefel 59ff., 65, 136, 140, 141, 147, 152, 158, 480, 508, 509, 532, 643.
 Schwefelalkalien 57, 533.
 Schwefelanalyse 65.

- Schwefelantimon 5.
 Schwefelbäder 65, 376, 497, 570.
 Schwefelblumen 65.
 Schwefelcadmium 245.
 Schwefelchlorür 49.
 Schwefelgelb S 250.
 Schwefel, Giftwirkung 354.
 Schwefelhydrosol 60.
 Schwefelige Säure 5, 28.
 Schwefel, in Salbe aufgelöst 61.
 — kolloidaler 57, 62.
 Schwefelleber 65.
 Schwefelmilch 60.
 Schwefelnatriumseife 285.
 Schwefelpaste 62.
 Schwefelpräparate 61.
 Schwefelprobe bei Horn 309.
 Schwefelpuder 62.
 Schwefelsalbe 60, 152.
 Schwefelsäure 280.
 Schwefelsäurediäthylester 390.
 Schwefelseife 60, 62.
 Schwefelung organischer Stoffe 62, 63.
 Schwefelwässer 57, 58, 59.
 Schwefelwasserstoff, Giftwirkung 354.
 Schwefelwirkung auf die Haut 136.
 Schweinefett 89, 91, 93, 97, 103, 125, 127, 134, 679.
 — benzoiniertes 135, 582.
 Schweineschmalz, Verseifung 124.
 Schweinklauenöl 102.
 Schweiß 12, 15, 56, 89, 118, 120, 121, 137, 147, 148, 324, 346, 347, 357, 366, 434, 510.
 Schweißaufsaugende Mittel 135.
 Schweiß, Biochemie 495.
 Schweißdrüsen 452, 509, 559.
 Schweißdrüsensekret 490.
 Schweißfett 487, 488.
 Schweißfuß 270, 271, 280.
 Schweiß, Parfüm 188.
 Schweißsekretion 439, 466ff.
 Schweißüberproduktion s. Hyperidrosis.
 Schweiß, Patentrecht 657.
 Schwerspat 82, 244.
 Schwielen 61, 70, 143, 275, 276, 279, 280, 284, 285, 630.
 Schwimmbad 564.
 Schwimmbadwasser 336.
 Schwimmbilase 55.
 Schwitzbad 561.
 Schwitzen der Seife 130.
 Seborrhoe 12, 15, 59, 61, 63, 65, 67, 68, 70, 73, 74, 75, 77, 121, 141, 147, 148, 272, 274, 278, 280, 282, 283, 284, 285, 286, 455, 487, 507, 508, 509.
 Sebum bovinum 102.
 Sebum ovillum 102.
 Seefeldschiefer 62.
 Seidelbast(rinde) 16, 17.
 Seife 5, 24, 34, 36, 39, 40, 47, 63, 78, 248, 262, 283, 286, 508, 686, 691, 698, 702, 705.
 Seife(n) 86, 87, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 108, 109, 120, 123ff.
 — Bimsstein- 81.
 — Färbung 29, 245.
 — Färben von 249, 250, 251, 252, 253.
 — Formaldehyd- 121, 428.
 — Füllen der 129, 132.
 — hydrolytische Spaltung der 374.
 — Ichthylol- 121.
 — Jod- 79.
 — Jodkalium- 78, 121.
 — Kampfer- 121.
 — medizinische 130.
 — Naphtol- 121.
 — neutrale 125.
 — Perborat- 121.
 — peroxydhaltige 342.
 — pilierte 125, 128.
 — Quecksilber- 121.
 — Quecksilberphenol- 438.
 — Resorcin- 121.
 — Salicylsäure- 121, 131.
 — Salol in 202.
 — Sapol- 121.
 — Schwefel- 121.
 — Sublimat- 131.
 — Tannin- 131.
 — Teer- 121.
 — Thiosinamin- 121.
 — Ton- 83.
 — transparente 130.
 — Tuberkulin- 121.
 — überfettete 102, 115, 121, 130, 375.
 — Untersuchung 131.
 — Zusatz zu H_2O_2 296.
 Seifenzusätze 120.
 — Natriumsuperoxyd- 121.
 Seifenalkohol 488.
 Seifen als Desinfektionsmittel 419.
 Seifencremes 103, 581, 588.
 Seifensatzmittel 34, 35.
 Seifengeist 284.
 Seifen, geschwefelte 64.
 Seifenhobel 625.
 Seifenkraut 35.
 Seife(n)-Lanolin 115.
 Seifenlösung 444.
 — alkoholische 59.
 Seifennuß 35.
 Seifenparfüm 129, 174, 180, 186.
 Seifen, Parfümierung 599, 627.
 Seifenpasta 594.
 Seifenpresse 628.
 Seifenrinde 35.
 Seifen, Schädlichkeit der 359.
 Seifenschleim 589.
 Seifen, Technologie 624ff.
 — Weltwirtschaft 679.
 Seifenwirkung 380.
 Seifenwurzel 35.
 Sekretfette 488.
 Sekretion 77, 507.
 — innere 51, 461.
 Sekretzellen (Pflanzen) 18, 19.
 Samen Abelsoni 192.
 Semina (Semen) 8.
 Semoritabletten 445.
 Senf 687, 695.
 — schwarzer 17.
 Senfbäder 497.
 Senfmehl 17.
 Senfmehlbäder 566.
 Senföl 16, 17, 26, 98, 182, 211, 238, 240, 397, 695.
 Senfsamen 227.
 — äther. 17.
 Senfumschläge 506.
 Septoform 73, 428.
 Serin 55, 308.
 Serumtherapie 50.
 Sesam 687, 688, 690, 691, 692, 704.
 Sesamol 89, 97, 99, 103, 114.
 — Verseifung von 124.
 Sesamsamen 680.
 Sesam orientale 97.
 Sesquicampher 180.
 Sesquicamphenol 180.
 Sesquictronellen 174.
 Sesquiterpene 167, 190.
 Seychellen, Weltwirtschaft 683.
 Seychellenzimt 23.
 Seychellenzimtöl 179.
 Shampooing 285.
 Shampooing-Haarwasser 285.
 — Parfüm 188.
 Shampooingpulver, Parfüm 175, 177.
 Shampoo 78, 372.
 Shirting 162.
 Siambenzol 46, 581.
 Siam, Weltwirtschaft 691.
 Siarolin 47.
 Sia-resinotannol 46.
 Siebmaschine 591.
 Sienna 83, 253.
 Sierra Leone niggers 49.
 Sikkative 86.
 Silber, fettsaures 273.
 — in Haarfärbemitteln 533.
 — kolloidales 274.
 Silbernitrat 349, 512.
 Silbertanne 168.
 Silberverbindungen 272, 621.
 Silberweißverbindungen 273.
 Silicium in Haut 494.
 Silikate 29.
 Silvana 560.
 Sinapis nigra 98.

- Singapuröl (Patchouliöl) 25.
 Sinethiert Talc. 324.
 Sinnesorgane der Haut 467.
 Sinigrin 17.
 Siphonia brasiliensis Kunth. 48.
 — elastica Pers. 48.
 Sirupus simplex 589.
 Sizilien 21.
 Skatol 227, 239, 386, 404.
 Sklerodermie 463, 497.
 Skopolamin 368.
 Skorbut 502, 504.
 Slack 235.
 Smalte 245, 253.
 Soap stock 679.
 Soda 29, 565.
 Sol 30ff.
 Solanum tuberosum L. 30.
 Solbäder 77, 566.
 Solidgelb 251.
 Solidgrün crist. O 251.
 Solutionen 574.
 Solveol 431.
 Solvolith 59, 285.
 Somit 448.
 Sommersprossen 61, 79, 100, 115, 146, 147, 275, 278, 280, 281, 284, 285, 324, 522, 628.
 Sonnenbäder 529.
 Sonnenblumen 695.
 Sonnenbrand 607.
 Sonnenpuder 84, 254, 521.
 Sophol 274.
 Spanien, Patentrecht 659.
 — Weltwirtschaft 696.
 Spanische Fliegen 54, 372.
 Spanisch-Hopfenöl 202.
 Spanischweiß 244.
 Spannung der Haut 447.
 Speckstein 83, 135.
 Speichel 328.
 Speicheldrüsen 482.
 Speicherparenchym 9.
 Speik 25.
 Spermaceti 114, 584.
 Spermacetiöl 114.
 Spieköl 22, 200, 202, 223.
 Stabel 313.
 Stachelzelle 449, 482, 485.
 Spilanthus 206.
 Spilanthus oleraceae 206.
 Spiräaarten 221.
 Spiraea ulmaria 222.
 Spiritus Cinnamomi 575.
 — Coloniensis 575.
 — formicarum 358.
 Spiritusmenisse 575.
 Spongi 55.
 Spongioplasma 472, 483, 485.
 Spore 69.
 Spülung, Vaginal- 444.
 Stahlblau 245.
 Stangenpomaden 581, 585, 586, 597, 609, 611.
 Stangenschminken 597.
 Staßfurt 77, 78.
 Staphylokokken 72.
 Stärke 27ff., 102, 120, 129, 132, 297, 299.
 — (Zelle) 9.
 Stärkekleister 32.
 Stärkekleisterdrogen 33.
 Stärkeschleim 588.
 Statistik 677.
 Stearatrecreme 579.
 Stearate 608.
 Stearin 34, 94, 99, 101, 102, 103, 104, 148, 584.
 Stearincreme 586.
 Stearin-Emulsionen 577.
 Stearinöl 98.
 Stearinpaste 148.
 Stearinsäure 89, 98, 100, 101, 103, 104, 114, 115, 148, 191.
 — anilid 108.
 — im Wachs 110.
 Stearo-dipalmitin 91.
 Stearopalmite-Olein 102.
 Stearopten 183.
 Stearo-Vaseline 587.
 Steine 596.
 Steinklee 27.
 Steinkohlenteer 39, 40.
 Steinsalz 76.
 Steinzellen 11.
 Sternanis 15.
 Sternanisöls, Verfälschungen des 177.
 Steinklee
 Sternanisöl 177, 221, 327, 688.
 Stibine 397.
 Stift, Alaun- 80.
 Stifte 596.
 Stipites 8.
 Stoffwechsel 511.
 — bei Hauterkrankungen 496.
 — der Haut 472.
 — pflanzlicher 9.
 Stomatal 328.
 Stör 55.
 Storax 47, 211, 216, 404.
 Storaxöl 182, 220.
 Storesin 47.
 Storesinol 47.
 Styracin 182, 212, 216, 220.
 Styrocampaen 182.
 Styrol 182.
 Styron 216.
 Straits Settlements, Weltwirtschaft 691.
 Stranggewebssystem 8.
 Stratum lucidum 489.
 Streupuder 383.
 Streupulver 73, 78.
 Striae 447.
 Strontiumsulphhydrat 285.
 Strychnin 466.
 Styracaceen 46.
 Styracin 47.
 Styrax 47, 603, 681.
 Styraxbalsam 42.
 Styrax benzoides Craib 46.
 — benzoin Dryander 46.
 — Schädlichkeit 371.
 Styrax Siamensis Rordorf 46.
 — Tonkinensis 46.
 Styrasin 44.
 Styrol 39, 44, 45, 47.
 Subcutisfett 488.
 Suberon 390.
 Subeston 420.
 Subitol 63.
 Sublamin 276, 423, 436.
 Sublimat 5, 73, 146, 160, 275, 350, 436.
 — in Lanolin 413.
 — pastillen 275.
 — seife 131.
 Succinamid 298, 299.
 Succinamid-Quecksilber 276.
 Südafrika, Weltwirtschaft 682.
 Sudan IV 251.
 Sudorin 348.
 Sudsalz 76.
 m-Sulfanilsäure-azo-Diphenylamin 251.
 Sulfanilsäure-azo- β -Naphthol 251.
 Sulfanilsäure, Zusatz zu Wasserstoffsperoxyd 295.
 Sulfide 285.
 — Giftigkeit der 353.
 Sulfidol 62.
 Sulfobenzoesäure 302.
 Sulfoid 60, 62.
 Sulfur praecipitatum 60, 65, 36.
 — sublimatum 354.
 Sumaresinol 47.
 Sumaresinotannol 44.
 Sumatrabenzoe 44, 46.
 Summach 101.
 Sundainseln 21.
 Superoxyde 303ff.
 Suprarenin 153.
 Suprarenin-Pepsinsalbe 153.
 Suspensionen 376.
 Sweet birch 175.
 Sylvestren 169, 170.
 Synthese 4.
 Syntonin 279.
 Syphilide 153.
 Syrup 592.
 T.
 Tabak, Patenterteilung 640.
 Tabletten 596.
 Tablettenmasse 595.
 Tablettenpresse 596.
 Talg 5, 91, 101, 102, 103, 114, 127, 129, 130, 244, 246, 434, 685, 691, 695, 697, 698, 704.
 Talgdrüse 12, 68, 455, 507, 559.
 Talgdrüsenfett 487.
 Talgdrüsensekret 490, 495.
 Talgrundseife 125, 130.
 Talg, Rinder- 102.
 Talgsekretion 59, 439, 465.
 Talgtiter 102.

- Talg, Verseifung 124.
 Talk(um) 34, 82, 84, 135, 355, 379, 510.
 Talk. veneti 30.
 Tanacetone 206.
 Tanacetum vulgare 206.
 Tang 78.
 Tannenduft 217.
 Tannenduftessenz 168.
 Tannenzapfenöl 168.
 Tannin 119, 131, 282, 294, 317, 444, 648.
 — Galläpfel- 12.
 — Hamamelis- 11.
 — Schädlichkeit 367.
 Tanninseife 15, 131.
 Tannobromin 283.
 Tannole 43.
 Tapioka 30.
 Tassenrot 246.
 Tastsinn 468.
 Tätowierung 109, 324.
 Tausendblätterkraut 566.
 Tazettenblüten 701.
 Technologie der Kosmetika 571ff.
 Teinture bron 270.
 Teer 39ff., 66ff, 139, 211.
 Teerakne 141.
 Teerbäder 570.
 Teer-Caseinpasten 138.
 Teerfarbstoffe 75, 83.
 Teerkrätze 361.
 Teeröle 62, 96, 107.
 Teerpräparate 68.
 Teer, Schädlichkeit 361.
 Teerseife 68.
 Teerwirkung, tonisierende 67.
 Tegolykol 382.
 Teint, unreiner 81, 465.
 Tellerrot 246.
 Temperatursinn 469.
 Templinöl 168.
 Teresantalol 176.
 Teresantsäure 176.
 Terpene 34, 167.
 Terpentin 20, 43, 48, 167.
 — österr. 45, 48.
 Terpentinöl 167, 171, 190, 193, 196, 197, 199, 200, 203, 211, 214, 217, 229, 234, 262, 680, 687, 693, 696, 697, 698, 699, 705.
 Terpin 215.
 Terpinen 20, 187, 191, 196, 197, 202.
 Terpineol 20, 168, 170, 176, 177, 178, 180, 181, 185, 187, 188, 189, 190, 191, 195, 196, 198, 201, 202, 210, 211, 214, 215, 217, 228, 229, 239, 241, 327, 444, 553.
 Terpineol, löslich 240.
 Terpinhydrat 168, 215, 228, 229.
 Terpineolen 191, 196.
 Terpinylazetat 190, 195, 196, 200, 217, 239.
 Terpinylvalerianat 196.
 Terra di Siena 246, 254.
 — japonica 248.
 — silicea 136.
 Tetraäthylharnstoff 390.
 Tetrabrombiphenol 433.
 Tetrabrom-o-Kresol-Stückseife 72.
 Tetracyanol V, SF. 252.
 Thalliumazetat 2.
 Thallophyten 8.
 Theaterschminken 516.
 Theobroma cacao 101.
 Thiazole 397.
 Thigenol 64, 382.
 Thimianöl 680.
 Thiol 64.
 Thiolium liquidum 64.
 — siccum 64.
 Thiophen 390, 397.
 Thiopinol 65, 570.
 Thiosapol 64.
 Thiosavonal 64.
 Thiosulfat 533.
 Thujon 22, 23, 170, 201, 206, 207, 401.
 Thujylalkohol 173, 207.
 Thymen 197.
 Thymian 16, 24.
 Thymianöl 202.
 — weißes 203.
 Thymohydrochinonmethyläther 207.
 Thymol 15, 24, 71, 197, 202, 203, 240, 327, 334, 401, 402, 444, 552, 556, 680, 687, 704.
 — Schädlichkeit 363.
 Thymolgallenlösung 437.
 Thymusarten 202.
 Thymus serpyllum L. 24.
 — vulgaris L. 24.
 Thyreoglobulin 51.
 Tierkohle 66.
 Tiglinsäure 90, 100, 185.
 Tiglinsäureester 388.
 Tikmehl 30.
 Tinctura balsam. tolutan. 47.
 — benzoës 47, 147.
 — cantharidarum 54.
 — gingivalis 15.
 — Jodi 79.
 — Jodi decolorata 78.
 Tinkturen 574.
 Titanoxyd 217.
 Titansäure 254.
 Toiletteapparate 648.
 Toilettecremes 607.
 Toiletteessig 15, 16, 281, 443, 607.
 — Kampfer in 180.
 — Parfüm 178, 187, 188, 189, 191, 202.
 Toiletteglyzerin 612.
 Toiletteseifen 24, 34, 36, 168, 169, 170, 171, 625, 682, 684, 685, 688, 692, 693, 698, 700.
 — Färbung 247, 248, 599.
 — Parfüm 171, 172, 173, 175, 177, 181, 182, 183, 185, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 205, 207, 239.
 Toiletteessig, Kampfer in 180.
 — Schädlichkeit 359.
 Toilettewässer, Parfüm 174, 239.
 Tolubalsam 16, 48, 129, 220, 681, 685, 699.
 Tolubalsamöl 185, 218.
 Toluifera balsamum L. 48.
 — Pereirae Baill. 47, 48.
 Toluol 39, 40, 45, 67, 76, 86, 212.
 Toluolsulfosäure 214.
 Toluresinotannol 48.
 p-Toluyldiamin 325, 539.
 Tollylaldehyd 390.
 Tolyphenyläther 236.
 Ton 34, 83.
 Tonerde 300.
 — essigsäure 352, 379, 382, 444.
 Tonerdesilikat 300.
 Tonquinol 225.
 Tonisierung 73.
 Tonkabohne 129, 220, 681, 685.
 Tonkin 53.
 Tonko(Tonka)bohnen 27.
 Torferde 568.
 Tormentillwurzel 13.
 Tournantöl 99.
 Traganth 32, 66, 120, 297.
 Tran 85, 89, 98, 102.
 Tränen, Biochemie 496.
 Trasulfan 63.
 Traubenzucker 17, 26, 28.
 Trefol 219.
 Triacetin 91.
 Tribromnaphtol 433.
 Tribrom-β-naphtol 73.
 Tribrom-m-Xylenol 72.
 Tributyrin 91.
 Trichloressigsäure 281, 630.
 — Schädlichkeit 358.
 Trichlorpseudobutylalkohol 390.
 Trichohyalin 486.
 Trichophytee 144, 511.
 Trichorrhexis nodosa 512.
 Tricyclengurjunen 192.
 Tricyclogurjunen 192.
 Trieb sand 81.
 Triglyzerid 86.
 Trikresol 71, 430, 431.
 Trilaurin 91, 128.
 Trilinolein 98, 103.
 Trimyrustin 128.
 Trinitrophenyl 250.
 Trinitropseudobutylhydrinden 237.
 Trinitropseudobutylkresol-methyläther 226.
 Trinitropseudobutyltoluol 225.
 — (Xylol) 237.

Trinitrobutylxylol 212, 226.
 Trinitro-tertiär-butyläthylbenzol 53.
 Trinitro-tertiär-butyltoluol 53.
 Trinitro-tertiär-butylxylol 53.
 Triolein 91, 98, 100, 101, 102.
 Trioxynaphtaline 37.
 Tripalmitin 91, 102.
 Triphenole 74.
 Triphenylmethanfarbstoffe 251.
 Triricinolein 91, 99.
 Tristearin 91, 99, 102, 126.
 Triptophan 140.
 Triticum vulgare 29.
 Trockenpasten 134.
 Tropäolin G 251.
 Tryptophan 55, 480, 482, 493.
 Tubera 8.
 Tuberon 396, 402.
 Tuberoze 22, 129.
 Tuberosenblätteröl 219.
 Tuberosenblüten 701.
 Tuberosenöl 216, 218, 219.
 Tuchrot B 251, 253.
 Tulpe, Oberhaut der 9.
 Tumenol 63.
 Turiones pini 20.
 Türkei, Weltwirtschaft 696.
 Türkische Mennige 245.
 Turmeric 246.
 Tusche 66.
 — chinesische 246, 532.
 Tyrosin 55, 136, 140, 480, 493.
 Tyrosinase 480, 492, 493.

U.

Überborsäure 334.
 Ulcus cruris 158.
 Ulsanin 334.
 Ultramarin 83, 253.
 Ultramarin grün 129, 245.
 Ultraviolett Licht 233, 254.
 Ultraviolette Strahlen 417, 522.
 Umbelliferae 20, 196ff.
 Umbelliferonmethyläther 207.
 Umbra 83, 129, 245, 253, 510.
 Umschläge 280.
 Uretharium 678.
 Undekylensäure 90.
 Ungarisches Wasser 703.
 Ungarn, Patentrecht 660.
 Unguenta 581.
 — composita 139.
 Unguentum Althaeae 585.
 — caseini 138.
 — diachylon 137.
 — Glycerini 587.
 — — cum Eucirino 151.
 — Hebrae 137.

Unguentum leniens 154, 581, 582.
 — oxygenatum 323.
 — paraffini 130, 134.
 — — Schädlichkeit 355.
 — pyrogalloli comp. 140.
 — refrigerans 154, 157.
 — resorcini comp. 138, 140.
 — Wilkinsonii 139.
 — Zinci benzoatum 137.
 Unnasche Salbenseife 131.
 Unterhautzellgewebe 451.
 Unterlauge 126.
 Unterschenkelgeschwüre 158.
 Uranin 252.
 Urbain 235.
 Urethan 298.
 Urin, Toxizität 501ff.
 Ursol 364.
 Urticaria 500.
 Uruguay, Weltwirtschaft 686.

V.

Vagipos 445.
 Vaginalspülung 444.
 Vaginaltabletten 445.
 Vagisantabletten 445.
 Vakzine 50.
 Valeraldehyd 195, 196, 199, 200, 206.
 Valerianaceae 25.
 Valeriana celtica L. 25.
 Valeriansäure 34, 100.
 Valin 55.
 Vanidinpentoxyd 324.
 Vanilla planifolia Andrews 26.
 Vanille 26, 129, 227, 681, 683, 684, 685, 690, Vanilleduft 221.
 Vanillin 44, 45, 46, 47, 129, 182, 185, 193, 194, 210, 211, 212, 221, 227, 228, 232, 239, 240, 241, 389, 390, 401, 404, 406, 599, 681, 700.
 Vaporimeter 261.
 Vaseline 75, 105, 107, 110, 130, 133, 135, 138, 155, 522, 577, 680, 697.
 — gelbes 108.
 — Schädlichkeit 355.
 Vaseline. alb. 108.
 — flav. 108.
 Vaselineöl 107.
 Vaselinepomaden 581, 584.
 Vasomotorische Veränderungen 470.
 Veilchen 213, 701, 704.
 — aroma 210.
 — Blüten 701, 702.
 — duft 24, 223, 406.
 — geruch 605.
 — parfüm 633.
 — wurzel 16, 129, 236, 510, 680, 694.
 Venezianerweiß 244.

Veratrum album 17.
 Verbände, kosmetische 157ff., 387.
 Verbandmittel 641.
 Verbenaceae 199.
 Verbenaöl 199.
 Verbenon 199.
 Verbotene Chemikalien, in Kosmetizes 346.
 Verbotene Zusätze für Schminken 523.
 Verbrennung 499, 503.
 Verdauung 501.
 Vereinigte Staaten, Patentrecht 660.
 Vereinigte Staaten von Nordamerika, Weltwirtschaft 697.
 Verfälschungen 109.
 Verfettung, Unnas Untersuchungen über — 489.
 Vergällungsmittel 262.
 Verhältniszahl nach Hübl 112.
 Verhornung 59, 61, 67, 70, 121, 135, 136, 139, 140, 141, 146, 152, 488, 491, 510.
 — Biochemie der 483.
 — Erklärung nach Unna 485.
 Vermillon-Zinnober 245.
 Vernisan 437.
 Vernix caseosa 487, 488.
 Verpackung 656.
 Verseifung 123.
 — kalte 126.
 Vert Naphtol B 250.
 Verwertbarkeit, gewerbliche 636.
 Vesuvin 251.
 Vetiven 173.
 Vetivenol 173.
 Vetivensäure 173.
 Vetiveria zizanioides Stapf. 22.
 Vetiveröl 22, 172, 683.
 Vetiverwurzel 687.
 Viehfutter 92.
 Viktoriagelb O dopp. conc. 251.
 Vinaigre Aromatique 607.
 Vinaigres de Toilette 16, 607.
 Vinaigre Virginal 607.
 Viola tricol. 219.
 Violet au Methyl 252.
 — de Paris 252.
 — JB extra 252.
 Vischblatern 5.
 Viskosimeter 92.
 Viskosität 92, 381.
 Viskositätsgrad 92.
 Vitamine 502, 503.
 Vitiligo 507.
 Vitriol 5.
 Viverraarten 53.
 Viverra civetta Schreb. 53.
 — malaccensis Gmel. 53.

Viverra zibetha L. 53.
Vulkanisieren 49.

W.

Wacholder 20.
— beeren 695.
— beeröl 170, 402.
— teer 68.
Wachs 51ff., 96, 101, 103,
107, 154, 522.
— alkohol 51.
— (arten) 110, 134, 592.
— chinesisches 52.
— emulsionen 577.
— Untersuchung der 112.
— Reinigung von 112.
— pomaden 581, 582.
— salben, Schädlichkeit 356.
— verfälschungen 114.
— weißes 113.
Waid 37.
Waldmeister 27, 227.
Waldmeisterduft 212, 220.
Waldfischöl 685.
Walnüsse 37.
Walrat 51, 52, 89, 90, 103,
110, 111, 112, 114, 197,
577, 584 680.
Walratöl 680.
Warenzeichen 665.
— kosmetische Produkte
667.
— Toiletteartikel 668.
Wärmereregulierung 470.
Wartarasamenöl 219.
Warzen 17, 70, 145, 146,
271, 273, 275, 279, 280,
281, 283, 284, 347, 349,
358, 359, 630.
Warzenabschluß 638.
Waschebleichmitteln, Sauer-
stoff in 338ff.
Waschmittel 34, 35, 642.
Waschmitteln, Sauerstoff
in 338ff.
— Sauerstoffbestimmung in
342.
Waschprozeß 120.
Waschpulver 47, 48.
Waschungen 38, 78, 280.
Waschwasser 15, 16, 38, 46,
47, 61, 104, 114, 273, 281.
Waschwässern, Essigsäurein
358.
Waschwasser, Kummer-
feldsches 147.
Waschwasserzusätze 607.
Wasser 57.
— hartes 381.
— Mittel zur Abhärtung
562.
— Mittel zur Hautpflege
558ff.
Wasserabgabe der Haut 497.
Wasserglas 81, 129.
Wasserglaskomposition 129.
Wasserschierling 17.
Wasserpasten 154.
Wassersalben 154.

Wassersterilisation 331, 335.
Wasserstoff, Zusätze zu 294.
Wasserstoffsuperoxyd 38,
140, 145, 289, 292, 384,
419, 445, 529, 545, 553.
— Haltbarkeit 296.
— in fester Form 297.
— katalytische Zersetzung
von 294.
— Kristall 298, 301.
— Schädlichkeit 355.
— präparate 420.
Weiberzierung (Buch) 5.
Weihrauch 5, 45, 48, 681,
686, 690.
Weihrauchöl 190.
Wein, aromatischer 5.
Weinblätterextrakt 678.
Weintraubenalkohol 603.
Weinsäure 281, 302, 510.
Weinstein 283.
Weinsteinsäure 467.
Weißdornduft 221.
Weißes Nichts 244.
Weizenkleie 221, 565.
Weizenmehl 135.
Weizenstärke 29, 33.
Weltwirtschaft 677.
Werlhofsche Krankheit 502.
Wermut 704.
Wermutöl 207.
Wertbestimmung von Gerb-
stoffdrogen 14.
Westindien, Weltwirtschaft
684.
Wierrauch (Weihrauch) 5.
Wildkirschenrindenöl 221.
Wilkinsonsche Salbe 141.
Wimpernschminke 522.
Windsorseeife 125.
Wintergrünöl 26, 164, 165,
198, 210, 212, 219, 371,
680.
— Desinfektionswirkung
165.
Wismutnitrat, basisches 244.
Wismutoxychlorid 148.
Wismutpräparate 147.
Wismutsalbe 146, 148, 534.
Wismutsalze 534.
Wismutverbindungen 278,
622.
Wismutweiß 244.
Witchazel 11.
Witch hazel cream 148.
Witherit 82.
Wollfett 90, 102, 111, 112,
114, 132, 134, 680.
— = Lanolin = Adeps
lanae 156.
Wolframsäure 641.
Wolfsmilch 17.
Wollwachs 110.
Wunderbaum 99.
Wurmfarnöl 213.
Wurmsamenöl 223.
Wurzeln 8.
Wurzelscheide 454.

X.

Xanthom 489.
Xanthonfarbstoffe 252.
Xanthose 506.
Xeroform 278.
Xylenole 40, 67, 71, 72ff., 432.
Xylenoxyazetataldehyd-
hydrat 390.
Xylenoxyisobuttersäure-
äthylester 388.
Xylol 39, 45, 67, 76, 212.
Xylolsulfosäure 72.
Xylose 31.

Y.

Ylang-Ylang 680.
Ylang-Ylangöl 22, 176, 177,
216, 218, 219, 224, 225,
239, 395, 410, 683, 690,
703.
Ysop 704.
Ysopöl 201, 370.

Z.

Zähflüssigkeit 92.
Zahncremes 550.
Zahnelixiere 549.
Zahnfleisch, gelockertes 80.
Zahnmasse, Färben von 254.
Zahnpasten 12, 24, 66, 82,
115, 165, 170, 177, 178,
193, 197, 658.
— 549ff.
— antiseptische 551.
— aromatische 551.
— Färben von 710.
— Färbung 551.
— harte 550.
— Kampfer- 180.
— Materialien für 548.
— Parfüm 174, 178, 181,
182, 185, 188, 194, 196,
197, 198, 201, 202, 203,
204, 205, 206, 207, 240.
— parfümierung 551.
— Sauerstoff in 328.
— weiche 550.
Zahnpflegemittel 547ff.
Zahnpflegemitteln, Färbung
von 248, 254.
Zahnplomben 648.
— Patentierbarkeit 641.
Zahnpulver 12, 15, 59, 66,
80, 82, 177, 178, 182,
285, 554ff., 689, 706.
— Kampfer 180.
— Materialien für 548.
— Parfüm 171, 174, 175,
179, 180, 181, 182, 185,
187, 188, 189, 193, 194,
195, 203, 240.
— Sauerstoff in 328.
Zahnseifen 177.
Zahnseife, Kampfer- 180.
— Parfüm 178, 179, 182,

- 187, 188, 193, 198, 201, 203, 205.
 Zahnseifen, Parfümieren von 193.
 Zahnstein 280.
 Zahnsteinlösende Agentien 80.
 Zahnstocher 181.
 Zahntinkturen 357.
 Zahnwässer 13, 26, 248, 355, 648.
 Zahnwasser, Formaldehydin 383.
 Zahnwässer, Patent 644.
 Zahnwatte, sauerstoffhaltige 329.
 Zahnzemente 648.
 Zamanos 224.
 Zea Mays L. 30.
 Zedernholz 248, 253, 704.
 Zedernholzöl 170, 197, 200, 204, 680, 695.
 — in Cassiaöl 179.
 Zedernkampfer 171.
 Zedernöl 171, 176, 207.
 Zedoaria Curcuma Roscoe 23.
 Zellalbumose 484.
 Zellen 449.
 Zelle, Pflanzen- 8.
 Zellfette 488.
 Zellgerüste 9.
 Zellkern 8.
 Zellmembran 69.
 Zellpech 381.
 Zellulose 8.
 Zellverfettung 489.
 Zellwand 8.
 Zeochin 502.
 Zibeth 52ff., 227, 603, 681, 682.
 Zibethon 53.
 Zibosal 444.
 Ziegentalg 542.
 Zigaretten, Patenterteilung 640.
 Zimmerparfüm 239.
 Zimt 395, 691.
 Zimtaldehyd 23, 166, 178, 179, 190, 205, 212, 222, 227, 228, 234, 239, 327, 401.
 Zimtaldehyd synth. 216.
 Zimtaldehyddiazetat 216.
 Zimtaldehyddimethylacetal 388.
 Zimtalkohol 43, 46, 182, 211, 216.
 Zimtblätteröl 179, 221, 222.
 Zimtblütenöl 179.
 Zimtöl 23, 178, 227, 370, 680, 700.
 — Desinfektionswirkung 165.
 Zimtölduft 222.
 Zimtrinde 15, 23, 683, 691.
 Zimtsäure 44, 46, 47, 179, 211, 212, 220, 222.
 — äthylester 47.
 — benzoeresinolester 44.
 — benzylester 47, 185.
 — dibromid 213.
 — dichlorid 213.
 — ester 48, 216, 219, 220, 228, 229.
 — phenylpropylester 44, 47.
 — sumaresinotannolester 44.
 — zimtester 44, 47, 220.
 Zincum carbonicum 135.
 — oxydatum 138.
 Zingiberaceen 23, 30, 39.
 Zingiber offic. Roscoe 23.
 Zinkalbuminat 135.
 Zinkchlorid 334.
 Zink-Glycerin-Gelatine 157.
 Zink-Ichthyolleim 143.
 Zinkichthyolsalbenmull 142, 143.
 Zinkleim 134, 142, 162.
 Zinkleime 157ff.
 Zinkleimbinden 159.
 Zinkoxyd 135, 136, 139, 244, 355, 510.
 Zinkoxychlorid 648.
 Zinkoxygelatine 376.
 Zinkoxyd-Ichthyol-Salbenmull 161.
 Zinkoxyd-Salbenmull 161.
 Zinkpaste 135, 137, 142.
 Zink-Salicylpaste 137.
 Zinkschwefelpaste 134, 136, 137.
 Zinksilikat 135.
 Zinksulfat 445.
 Zinksuperoxyd 303.
 Zinin 227.
 Zink(salze) 271.
 Zinkweiß 244.
 Zinnober 4, 84, 129, 136, 245, 253, 254, 350.
 Zinnoberersatz 253.
 Zinnoberimitation 245.
 Zinnoxid 84.
 Zinnstein 84.
 Zinnverbindungen 621.
 Zirkonverbindungen 518, 642.
 Zitral 390, 395.
 Zitronatöl 410.
 Zitronenbaybaum 193.
 Zitronengeruch 390.
 Zitronellöl 680, 690, 691, 700.
 Zitronenkampfer 187.
 Zitronenöl 21, 164, 186, 190, 217, 239, 370, 395, 680, 694, 697, 700.
 Zitronensäure 15, 16, 281, 299.
 Zitronenscheiben 15.
 Zitronengelb 245.
 Zucker 12, 28, 66, 233.
 Zuckercouleur 249, 253.
 Zucker in Seife 132.
 Zuckerkohle 66.
 Zuckersäure 3.
 Zucker, Schwefelung von 62.
 Zuckersirup als Glycerinersatz in Seife 130.
 Zuckersyrup 589.
 Zwickauergelb 245.
 Zwiebelduft 388.
 Zwiebeln 8.
 Zyanguajakol 390.
 Zygomphyllaceae 186.
 Zyklamenwurzel 515.
 Zymase 258.
 Zypressenöl 170, 217.
 Zypressenwolfsmilch 17.

Namenregister.

A.

Abbé 93.
 Abderhalden 14, 40, 479, 481, 531.
 Abelmann, Liesegang- 379.
 Adam 334, 524.
 Adler 333.
 Adler-Czapski 78.
 Adelsfels 714.
 Administration der Minen von Buchweiler 216, 217.
 Aegina 515.
 Ahlfeld 262, 425, 440.
 Aktiebolaget Astra Apotekarnas Kemiska Fabrik 296.
 Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation 237, 539.
 Allein 294.
 Alsberg 84.
 Altehofer 331.
 Altmann-Menzel 254.
 Ambroz 333.
 Amend, Ph. 154.
 Amthor, C. 86, 87.
 Andés 403.
 André 643, 644.
 Anderson 499.
 Angerer 422.
 Anker 333.
 Anschütz 298, 491.
 Anschütz-Kinnicutt 220.
 Arends 714.
 Argulinsky 496.
 Arlf-Lenk 496.
 Arndts 294.
 Arnold-Mentzel 263.
 Aronsohn 391.
 Arzneibuch, österr. Kom- mentar zum 41.
 Aschan 241.
 Asher-Spiro 393.
 Askinson 633.
 Askinson-Gahnels 714.
 Ashenstädt 534.
 Aufrecht 333, 440.
 Aumann-Storp 334.
 Auspitz 132.
 Austerweil 235.
 Avicenna 5, 515, 542.

B.

Bab 475.
 Babak 497.
 Bach, Chodat- 330, 331.
 Bachmann 378.
 Backman 404, 405, 406.
 Badische Anilin- und Soda- fabrik 227, 235.
 Baeyer 210.
 — A. 215.
 — Melzer 76.
 Bakeland 383.
 Baloni 417.
 — Cernovodeanu 441.
 Balsohn, Friedel- 213.
 Bamberger 44, 475.
 — Böck-Wanz 335.
 Baracz 334.
 Barbier-Léser 216.
 Bardeleben 460.
 Barinetti 269.
 Baral 497.
 Baslew 475.
 Bassenge 328.
 Bauer 339.
 — Gießler- 342.
 Baumann 290, 373.
 Baumé 268.
 Baumhauer 268.
 Baur 210, 225, 226, 237.
 Bayer 221, 235.
 — Elberfeld 71.
 Beam 94.
 Bechhold 73, 381, 415, 432, 437, 440.
 Beck 334, 420, 440.
 — Mannagetta 654.
 Beckmann 222.
 Behring 421, 422, 424, 429, 430, 440.
 Beiersdorf 68, 146, 157, 352.
 — Unna- 159.
 Beijerinck 377.
 Belucet 90.
 Beltzer 342.
 Benario 423, 440.
 Benedikt-Higgins 307.
 Berger-Tsuchiya 297.
 Bergmann 569.
 Bering 474.
 Beringwerke 320.
 Berliner Chemische Fabrik 340.

Bernatzik 634.
 Bernheim 438, 440.
 Bernstein 328.
 Berthelot 90, 91, 330, 405.
 Berthold 327.
 Bertram 216, 217, 218, 229, 230.
 — Gildemeister 217.
 — Walbaum 216, 217.
 Bertrand 492, 494.
 Beutel-Margold-Link 309.
 Beyer 425, 440.
 Beythyn 534.
 Biedl 51, 461, 475.
 Biedermann 492.
 Bier 434.
 Biltz 213.
 Binsine 113.
 Binz 145, 714.
 Brieger 475.
 Blakden-Gilpin 268.
 Blanc, Bouveault- 213, 216.
 Bianchi 80.
 Blaschko 545, 546.
 Blasius 424, 440.
 Blau 75.
 Blatz 331.
 Blessing 333.
 Bloch 461, 473, 475, 444, 493.
 Bloemandel 494.
 Blunt, Downes- 416, 441.
 Böck, siehe Bamberger 335.
 Böcker 241.
 Bodin 542.
 Boehringer 221, 235.
 Bohle, Groß- 263.
 Böhm 297.
 Bölsing, Verley- 217.
 Bonjean 331.
 Borckmann, Graebe- 224.
 Borellus 543.
 Borgas 337.
 Börheim 475.
 Boßhard-Zwicky 341, 342, 343.
 Böttger 290, 714.
 Bouchardat 214.
 — Lafont 217.
 — Voiry 215.
 Bouis 213.
 Bourget 475.
 Bouveault-Blanc 213, 216.
 Brat 314.

Bräunlich 318.
 Bredt-Rosenberg 223.
 Brieger 503.
 Brisson 60.
 Brix 268.
 Brocq 545.
 Bruck 475.
 Brühl 215, 431, 440.
 Brunn 460.
 Brunner, Mond u. Co. 700.
 Bucherer 254.
 Buchheister 324.
 Buchner 258, 416, 440.
 — Neißer 424.
 — Segall 427, 440.
 Buck 254, 442.
 — Vanderlinden 427.
 Buisson, Fabry- 312.
 Bunte 94.
 Burgstaller, Rothmund-312.
 Bürstenbinder 341.
 Buschan 243.
 Buschke 475.
 Buseck 475.
 Bütschli 378.
 Byk 291, 299, 301, 302, 318,
 333, 339, 340, 420.

C.

Cahours 218, 219.
 Calderon 501.
 Calligaris 475.
 Caesar 383.
 Calwer 706.
 Cannizzaro 216, 219.
 Cantzler-Splittgerber 382.
 Capaun-Karlowa-Waldheim
 714.
 Carius 65, 75, 80.
 Caris 80.
 Carol 475.
 Carrière 502.
 Cartier 268.
 Castner 303, 338.
 Catalase 330.
 Cathélineau 545.
 Catull 515.
 Celsus 542.
 Cerbeland 538.
 Cernovodeanu 417.
 — Baloni 441.
 Chamberland-Fernbach 419,
 440.
 Charahol 634.
 Charabot-Dupont-Gillet 208.
 Chatinière 501.
 Chauffard 489.
 Chauliac 543.
 Cherechewsky 375.
 Chiris 702.
 Chittenden 481.
 Chledowski 529.
 Chodat-Bach 330, 331.
 Christian 331, 421.
 Chuit, Naef u. Co. 240.
 Church 254.
 Claisen 219.
 Claren 633.
 Clasen 540, 714.

Clover 295.
 Ciamician-Silber 222, 225.
 Ciba 63.
 Codex alimentarius 524.
 Cohn 241, 383, 400, 411,
 634.
 Colman 325, 539, 540, 543,
 545, 546.
 Colombini 592.
 Connstein 87.
 Consortium für elektroche-
 mische Industrie 216.
 Cooper 70.
 Cordes 62.
 Coswig, Chem. Fabr. 334.
 Courmont 332.
 Courtot 79, 80.
 Cramer, Lüppo 313.
 Crédé 424.
 Crismer 93.
 Crito 515, 542.
 Croner 331, 332, 333, 413,
 419, 420, 441.
 — Naumann 422.
 — Saisawa 431.
 — Scheible- 341.
 Czapski, Adler- 78.
 Czerny 494.

D.

Dachauer 634.
 Darmer 92.
 Darmstädter 490.
 — Jaffé- 115.
 — Lischütz 115.
 Debay 714.
 Deite 132, 633.
 Delbrück, Maerker- 259.
 Demuth, 257.
 Dengler 415, 442.
 Denigès 263.
 Desgrez 222.
 Deutsche Gold- und Silber-
 scheideanstalt 296, 300,
 342.
 Diamalt A.-G. 300.
 Dibbits 405.
 Dieterich 45, 93, 375, 378.
 Dietrich 633.
 Dieudonné 416, 417, 441.
 Dingler 95.
 Dioscorides 5.
 Disselhorst 475.
 Dittel 634.
 Dittmann 315.
 Dittrich 372.
 Döde 214.
 Dönitz 259.
 Downes-Blunt 416, 441.
 Drechsel 494.
 Droste 79.
 Droux-Lame 714.
 Duclaux 87.
 Ducrey 475.
 Dupout 634, 712.
 Durham 493.
 Durville 634.
 Dux 294.
 Dyson 494.

E.

Eberhardt 101.
 Ebers, Papyrus- 4.
 Eble 543, 546.
 Ebren 341.
 Ebstein 479, 495.
 Eckardt 426.
 — Huntemüller- 441.
 Eckstein 431, 441.
 Eckström 257.
 Ehrhardt, siehe Gattermann
 224.
 Ehrlich 256.
 Ehrmann 473, 500, 541.
 Eibner 254.
 Eichengrün 334, 341.
 Eichhoff 41, 47, 633.
 Eichholz 333.
 Eijkman 225.
 Eilertsen 327.
 Einhorn-Frey 224.
 — Hollandt 231.
 Ekeberg 656.
 Ekenberg-Minten 115.
 Elb, M. 316, 334.
 Elkan 316, 317, 319, 320,
 333, 376, 379, 381, 431.
 Emden-Tachau 308.
 Emich 335.
 Engatol 539.
 Engler 105, 382.
 — C. 92.
 — — Th. Lehmann 86.
 Engelhard 132, 333.
 Engels 426, 441.
 Ephraim 663, 676.
 Eppinger 493, 500.
 Epstein 425, 441.
 Erben 345.
 Erdmann 57, 75, 219, 222,
 239, 306, 535, 537, 538,
 539, 545.
 — E. u. H. 210.
 — Vahlen 546.
 Erlenmeyer 88, 260.
 Erlenmeyer-Lipp 222.
 Erlwein 332.
 Ernest 714.
 Ertschikowsky 214.
 Esmarch, Hueppe- 414.

F.

Fabriques de Produits Chi-
 miques de Thann et de
 Mulhouse 210, 225, 226.
 Fabry-Buisson 312.
 Faragó-Gonda 297.
 Farbenfabr. vorm. F. Bayer
 u. Co. 298, 299, 303.
 Färber, s. Neuberg 256.
 Farbwerke vorm. Meister,
 Lucius u. Brüning 217.
 Fasal 480, 493.
 Feige, siehe bei Verley 217.
 Feilitzen-Tollens 257.
 Feitler 427, 441.
 Fendler 263, 375.

Fendler, Mannich- 264.
 Fernbach, Chamberland 440.
 Ferville 634.
 Ficker 417, 441.
 Filehne 498.
 Filippi 80.
 Fincke 263.
 Finkener 93.
 Finsen 477.
 Fischer 227, 405.
 — A. 294, 296.
 — E. 11.
 — F. 258.
 — F.-Wolf 312.
 — Hanns 312.
 — u. Kiefer 569.
 — Schill- 417.
 Fischer-Speier 218, 220, 229.
 Fisher-Smart 644.
 Fisichelli 501.
 Flack, Hill- 314.
 Fleischer 497.
 Flury 324, 334.
 Foersterling-Philipp 290,
 339.
 Fonrobert 306, 312, 336.
 Foregger-Philipp 331.
 Forestas 543.
 Formánek 254.
 Foth 257.
 Fournier 545.
 Fränkel 273, 333, 441, 490,
 503.
 — C. 430.
 Frankenhäuser 498.
 Frank, Honsell 333.
 Franze-Pöhlmann 321.
 Frédéricq 475.
 Freer-Novy 304, 305.
 Frerichs 297.
 Fresenius 65, 75.
 Freshwater 326.
 Freudenberg 11.
 Freund 500, 503.
 Freundlich, 383.
 Freund, Magnus 676.
 —Schönfeld 213.
 Freymuth, A. 25.
 Frey, 475.
 Frey-Einhorn 224.
 Friedberger 417.
 Friedel 88.
 —Balsohn 213.
 — Crafts 224, 236, 237.
 Friedenthal 437, 441.
 Friedländer 254.
 Fritzsche 221, 222, 224, 233,
 240.
 Fuhrmann 300, 339, 341,
 343.
 Funk 502.
 Fürbringer 425, 441.
 Fürth 492, 493.

G.

Gabriel, C. 25.
 Gabriel-Herzberg 230.
 Gadamer 54.

Gaertner 475.
 Galen 515, 542.
 Gallois 545.
 Ganswindt 124, 132.
 Gasbel, J. 336.
 Gathmann 714.
 Gattermann 225, 236.
 — Erhardt-Maisch 224.
 — Schultz 224.
 Gattermann-Koch 221.
 Gautier 494.
 Gay-Lussac 268.
 Geißler 261.
 Geitel, A. C. 86.
 — van der Wandt 101.
 — Yssel de Schepper 85.
 Gentele 254.
 Genthe 221.
 Georgievics -Grandmougin
 254.
 Geppert 380, 414, 420, 422,
 441.
 Gesellschaft f. Teerverwer-
 tung 227, 238.
 Gessard 493.
 Gießler-Bauer 342.
 Gilbert 502.
 Gildemeister, Bertram 217.
 — E. 25, 41, 53, 241.
 Gillot 333.
 Gilpin, Blakden- 268.
 Gilson, E. 11.
 Girsewald, 305, 329, 333.
 Göbel 420, 441.
 Gocht 341, 435.
 Göhring 290.
 Goldscheider 468.
 Goliner 158.
 Golodea 488.
 Golodetz 138, 141, 152, 464,
 475, 477, 480.
 — Unna- 154.
 Gonda, Faragó- 297.
 Goppelsroeder 93.
 Goris 80.
 Göttig 219.
 Gottlieb, Meyer- 16, 41.
 Götschlich 431, 441.
 Gottstein 413, 425, 441.
 Götzl 500.
 Gradenwitz 65.
 Graebe-Borckmann 224.
 Graefe 109.
 Graempe 381.
 Green 87.
 Griebel 533.
 Griffith 501.
 Grignard 216.
 Grimaux 220.
 Gröning 259.
 Gros 423, 441, 499.
 Groß-Bohle 263.
 Grossich 420, 437, 441.
 Gruber 429.
 Grüber 441.
 Gruendler 138.
 Grün 89, 90, 91.
 Grund 475.
 Grünwald 475.
 Gruner 339.

Grün-Jungmann 340, 343.
 —Theimer 91.
 —Weyrauch 91.
 Guggiari, Litterscheid- 343.
 Günzler 441.
 — Küster- 437.
 Gürber 476.
 Gußmann 475.
 Gürth 89, 91, 263.
 Gütle 6.
 Guy 647, 648.
 — de Chauiac 5, 515.
 Guyer 657, 658, 659.
 Guyot 338.

H.

Haarmann u. Reimer 210,
 220, 221, 224, 233, 235,
 236, 240.
 Haas, Röhm- 375.
 Haase 338.
 Haberlandt 18, 41.
 Haën, E. de 240.
 Haensch, Schmidt- 93.
 Hager 93, 323, 383, 633.
 Hägglund 257.
 Haggquist 475.
 Hahn 258, 318, 333.
 —Holfert 714.
 Hailer 69, 70, 418, 420, 441.
 Haller 223.
 Hamilton 656.
 Hammarsten 52, 55, 479.
 Hammer 427, 431, 441, 477.
 Hammerl 430, 441.
 Händel 441.
 — Neufeld- 418.
 Hanot-Chauffard 491.
 Hanriot 87.
 Hänsel, Heinrich 210, 240.
 Hansen 91, 102.
 Häring 546.
 Harnack 476, 496.
 Harries 90, 210, 306, 310.
 —Thiema 90, 220.
 —Weiß 337.
 Hart 481.
 Hartwich 46.
 Hauer 132, 634.
 Haupt 421, 441.
 Hauser 216.
 Hausmann 482, 499, 502.
 Hatton-Hodgkinson 216.
 Haycraft 389, 390.
 Hebra 137, 160, 508.
 Hecker 159.
 Heiderer 326.
 Heffter 61, 132, 495.
 Heffer, Gustav 122.
 Heermann 340, 341.
 Heger 714.
 Hagi 9, 10.
 Heider 415, 441.
 Heile 424, 441.
 Heimann 649.
 Heine u. Co. 210, 239, 634.
 Heinemann 659.
 Heinrici 295.
 Hell 106, 113, 634.

Heller 70, 132.
 Helle, Stephan 214.
 Hell, G. 122.
 Henkel 341.
 — u. Cie. 301.
 Helfenberg 297.
 Henle 415, 441.
 Henning 387, 388, 389, 392,
 393, 395, 402, 404, 405,
 406, 411.
 — Chem. Fabrik 323.
 Henriques 110.
 Henry 409.
 Henze 48.
 Hepin 320.
 Herkner 546.
 Hermanides 404, 405, 406,
 409.
 Herzberg-Gabriel 230.
 Herzer, Vanino- 304.
 Herzfeld, Roose- 260.
 — Tiemann- 220, 221.
 Herzog 41.
 Heß 504.
 Hesse 214, 215, 241, 416.
 —Zeitschel 217.
 Hetsch 331.
 Heusler 241, 388.
 Heusner 437.
 Hewit 263.
 Heyden 63, 217, 230, 233,
 273, 317.
 Higgins, Benedikt 307.
 Hilgermann 333.
 Hill-Flack 314.
 Hippokrates 542.
 Hirschfeld-Polio 78.
 Hirzel 633.
 Hodgkinson, Hatton- 216.
 Hoepner 339.
 Hofbauer 486.
 Höfer 105.
 Hofmann 496.
 Hoffmann, A. W. 426.
 —La Roche 71.
 — R. 254.
 Hofmeister 482.
 Holde 107, 108, 109, 110,
 122.
 —Stange 91.
 Holfert, Hahn- 714.
 Hollandt, Einhorn- 231.
 Holtzendorf 546.
 Homeyer 323.
 Hönig 49.
 Honsell 332.
 —Frank 333.
 Hooker 421, 441.
 Horbaczewski 481, 502.
 Hoßlin 476.
 Hovorka-Kronfeld 50.
 Hoya 87.
 Hubert 706.
 Hübl 95.
 Hübner 106.
 —Rona 382.
 Hueck 476.
 Hueppe 431, 441.
 —Esmarch 414.
 Hundeshagen 90.

Huntemüller 426.
 —Eckardt 441.
 Hurst 714.

I.

Ickert 336.
 Imhof 421, 441.
 Isay 663, 675, 676.
 Israel-Klingmann 421, 441.

J.

Jackson 541, 546.
 Jaffé-Darmstädter 115.
 Jakobsthal 489.
 Jaksch 373.
 Jannasch 306.
 Jansen 476.
 Jaubert 291, 301, 343.
 — Laborde- 335.
 Jean 93.
 Jeancard 702.
 Jean Stehr 536.
 Jesioneck 461, 470, 474, 476.
 Jeßner 41, 79, 634.
 Joachimowitz, M. 34.
 Jaeckle 486.
 Jolles 122, 419, 441.
 Joseph 469, 476, 544, 546,
 633.
 Judd 294, 295.
 Jungkunz 341.
 Jungmann, Grün- 340, 343.
 Juvenal 515.

K.

Kalle 220.
 Kantorowicz 326.
 Kaßner 290, 335.
 Kast 495.
 Kaufmann 60.
 Kenneth 476.
 Kenntman 263.
 Kent 675, 676.
 Kerry 502.
 Kiemann 86.
 Kijanitzin 503.
 Kind 338, 341.
 Kinnicutt, Anschütz- 220.
 Kinzberger 220, 231.
 Kirchhoff-Neirath 302, 304.
 Kirchner 425, 441.
 Kirstein 418, 437, 441.
 Kittsteiner 467, 476.
 Klein 325, 633.
 Klimont 241, 388.
 — Nagel- 86.
 Klingmann, Israel- 421, 441.
 Klopfer 302.
 Kneipp 566.
 Knoevenagel 220.
 Knoll 62, 68, 208, 241.
 Knöpfelmacher 486.
 Knorr 444.
 Kobert 14, 34, 373, 381,
 383.
 Kobler 502.
 Koch 432, 441.
 — Gattermann- 221.

Koch, R. 413, 417, 422.
 —Wolffhügel 416.
 Köhler 106.
 Kolbe 281.
 Koller 633, 714.
 Kolle-Wassermann 418.
 Komarowski 264.
 Komppa 210, 223.
 König 375.
 Königstein 493, 494.
 Kopp 218.
 — u. Josef 569.
 Koppe, Tiemann- 221.
 Kopyloff 279.
 Kossel-Obermüller 111.
 Kostanecki 248.
 Kotschenreuther 333.
 Krafft '89, 91, 221.
 Krais 340.
 Krämer 105, 106, 441.
 — Landerer 437.
 Kratschmer 714.
 Krause 332.
 Krauß 557.
 Kreg 109.
 Kreibich 473, 476, 494.
 Kreidl 476.
 Kreiß 94.
 Kripke u. Co. 157.
 Kroll, siehe Mannich.
 Kronfeld, Hovorka- 50.
 Krönig-Paul 414, 418, 420,
 422, 423, 426, 427, 429,
 441.
 Kroning 342.
 Krüger 210, 415, 431, 441.
 Krüger-Tiemann 223, 235,
 236.
 Krukenberg 487.
 Kühl 331.
 Kunze 341.
 Kurpjuweit 418, 441.
 Küster 331, 441.
 —Günzler 437.
 Kutscher 421, 428, 432, 441.
 Kutznitzky 476.

L.

Labbé 714.
 Labonné 714.
 Labor 545.
 Laborde-Jaubert 335.
 Ladenburg, Chem. Fabr.
 433.
 Lafont 214.
 — Bouchardat- 217, 230.
 Lamansky-Nobel 92.
 Lampe, 39.
 Landau 442.
 — Schiemann- 435, 436.
 Landauer, Schiemann- 438.
 Landerer 441.
 —Krämer 437.
 Langbeck 112.
 Lange 634.
 Langer 447.
 Laplace 422, 430, 441.
 Larcher 633.
 Laroche 489.

Lassar 137, 138, 497, 544.
 Laubenheimer 426, 429, 432, 441.
 Laurens 437, 441.
 Laurent 93.
 Lavoisier 287.
 La Wall 295.
 Lebedeff 486.
 Lecher 213.
 Leffmann 94.
 Lehmann, C. Engler- 86.
 Leichtenstern 497.
 Leimbach 208.
 Leimdörfer 341.
 Leithoff 319.
 Lemaine 441.
 Lemoine 294.
 Lemoire 429.
 Lemartowicz 476.
 Leser 441.
 Léser, Barbier- 216.
 Leube 486.
 Leubuscher 487.
 Leuthold 331.
 Lever Bros. 699.
 Levy 332, 497.
 Lewin 373.
 —Pouchet 538.
 Lewkowitsch 86, 95, 122, 131.
 Leyden 297.
 Lieben 260.
 Liebermann 55.
 Liebig 258.
 Liebknecht 294, 295.
 Liebreich 108, 466, 487.
 Lieb, Zincke- 47.
 Liermann 83.
 Lier 483.
 Liesegang 375, 376, 377, 378, 379, 381, 382, 383.
 —Abelmann 379.
 Liftschütz 490.
 Lindner 290.
 Lingner 383.
 Linhart 333.
 Linke 254.
 Link, s. Beutel 309.
 Linser 476, 487, 499.
 Lipp, Erlenmeyer 222.
 Lischütz, Darmstädter- 115.
 Lister 429, 441.
 Litterscheid-Guggiari 343.
 Löbel 714.
 Lode 502.
 Loeb 61.
 Loew 330.
 Loewenhardt 87.
 Loewy 497, 539, 546.
 — A.-Wolfenstein 383.
 Lombardt 476.
 Lombroso 405.
 Long 93.
 Lorenz 497.
 Lorenzen 296, 297.
 Löwy 545.
 Lubarsch 476.
 Lübbert 441.
 —Schneider 422.
 Lucian 515.

Lüdy, Tschirch- 46.
 Luitpoldwerk 445.
 Lunel 714.
 Lüppe-Cramer 313.
 Lustgarten 503.
 Lutter 256, 675.
 Lutz 476.

M.

Macfadyan-Rowland 417.
 Macfadyen 441.
 Maerker-Delbrück 259.
 Madsen 415, 441.
 Magnus 497.
 Magnus-Freund 676.
 Mailhe 220.
 Maisch 224.
 Majewski 392.
 Malepeyre 634.
 Mallard 16.
 Mann, H. 241, 324, 540, 633.
 Mann-Stacey 263.
 Mannich-Fendler 264.
 Mannich-Kroll-Schmedes 334.
 —Schwedens 327.
 Marchetti 115.
 Marcusson-Schlüter 110.
 Margold, s. Beutel 309.
 Marinelli 543, 546.
 Marinello, 5, 147.
 Markus 379.
 Marpmann-Shermann 93.
 Martial 4, 515.
 Marx 86.
 Matzka 570.
 Maumené 97.
 Mayer 497.
 Mc Murtry 546.
 Meerkott-Stanley 339.
 Mehne 339.
 Mehrländer-Bergmann 241.
 Meirowsky 461, 463, 473, 476, 492, 493.
 Meißner 714.
 Melzer, Baeyer- 76.
 Mendelejeff 105, 261, 268.
 Mentzel, Arnold- 263.
 Merck 71, 293, 295, 299, 304, 423, 431, 445, 495, 529.
 Mercurialis 543.
 Merian, Unna- 152, 154.
 Merkel 460.
 Merling-Welde 236.
 Merz 94.
 Messerschmidt 437, 441.
 Meßner 320.
 Mesue der Jüngere 5.
 Metschnikoff 541, 542.
 Metzger 533.
 Meunier 216.
 Meyer 234, 474.
 Meyer-Betz 500.
 Meyer-Gottlieb 16, 41.
 Meyer-Sudborough 219.
 Michaelis 314, 324.
 Michel 317.

Mierzinski 634.
 Miller 379, 421, 441.
 de Milly 104.
 Minten, Ekenberg- 115.
 Möckel 486.
 Mockle 334.
 Moeller, J. 19, 29, 41, 42.
 — W. 11, 12.
 Moeller, J.-Thoms, H. 41.
 Möhlau-Bucherer 254.
 Moise, Amar 650.
 Moldovan 441.
 Moll 339.
 Möller 477.
 Mondeville 515, 546.
 — Henride 5.
 Monségur 540.
 Mörner 479, 480, 496.
 Mosbacher 333.
 Mosca 502.
 Moscovits und Sohn 332.
 Moser-Seeling 343.
 Moude 714.
 Moudeville 543.
 Mracek 500.
 Much-Römer 331.
 Muck 496.
 Mühlethaler 241.
 Müller 319, 504.
 — C. 540.
 Munk 486, 651, 654.
 Munkert 254.
 Münsterberg 387.

N.

Naevi 491.
 Nagel 476.
 Nägeli 421.
 Nagel-Klimont 86.
 Name, van 482.
 Nasta 437, 441.
 Naumann 441.
 Naumann, Croner- 422.
 Nef 213.
 Nehl 476.
 Neißer 159, 441.
 — Buchner 424.
 Nencki 490.
 — Stoeber 224.
 —Zaleski 304.
 Nerking 52.
 Nestlé 325.
 Neuberg 86, 87, 256, 258, 263, 493.
 —Färber-Reinfurth 256.
 —Nord 260, 262.
 Neufeld 426, 428, 435, 438, 441.
 —Händel 418.
 —Schiemann 431.
 Neumann 290.
 Nicero 5.
 Nicolau 476.
 Nierenstein 14.
 Nietzki 254.
 Nobel, Lamansky 92.
 Nocht 415, 441.
 Nölting 237.
 Noorden 496, 498, 500.

Norci 294.
 Nördlinger 333, 240, 431.
 Nord, Neuberg- 260, 262.
 Novotny 331.
 Novy, Freer- 304, 305.
 Nyman 415, 441, 442.
 — Reymann 414.

O.

Obermüller, Kossel- 111.
 Ohlmüller 419, 441.
 Olberg 93.
 Omagat 93.
 Oppenheim 218.
 Ovid 4, 515.
 Orłowski 633.
 Oro 502.
 Osterrieth 675.
 Ost 122.
 Ostwald 254.
 — W. 374.
 — Wa. 377.
 — Wo. 383.
 Otto 634.
 Ottolenghi 422.

P.

Palmieri 93.
 Pambrey 476.
 Parke, Davis u. Co. 304.
 Parker 291.
 Parreidt 557.
 Parry 208, 714.
 Paschkis 41, 50, 58, 59, 60,
 81, 122, 243, 525, 546,
 633.
 Passmore 63.
 Passy 389, 404, 405, 406.
 Pasteur 258.
 Pauli 77.
 Paul, Krönig- 414, 418, 420,
 422, 423, 426, 427, 429,
 441.
 Pearson u. Co. 327.
 Pedemontanus 5.
 Peine 210.
 Pentzoldt 405.
 Perkin 38, 210, 220, 230.
 Perutz 500.
 Pfeiffer 57, 333.
 Pfleger 341.
 Pfuhl 428, 442.
 Philipp, Foersterling- 290,
 339.
 — Foregger- 331.
 Pick 157, 159, 489.
 Pickler 323.
 Pictet 442.
 Pictet-Yung 417.
 Piesse 6, 409, 634, 706.
 Pilenko 655, 656.
 Pillet 634.
 Pilvering 423.
 Pinette 94.
 Pini 502.
 Pink 329.
 Pinkus 468, 476, 489, 541.
 — G.-Unna, P. G. 156, 157.

Planchon-Collin 41.
 Plinius 4, 515, 542.
 Pohl 93, 543, 546, 714.
 Pöhlmann, Franze 321.
 Polio, Hirschfeld- 78.
 Politzer 476.
 Porf 557.
 Porlezza 294.
 Porta, J. B.- 5.
 Pöschl 41.
 Post 251.
 Pottevin 427, 442.
 Pouchet, Lewin 538.
 Pouillet 646.
 Pratt 78.
 Pretonius 515.
 Priestley 287.
 Pulfrich 93.
 Pullen 79.

Q.

Quaglio 569.
 Quartaroli 382.
 Quattrini 476.
 QueiBer 297, 352.
 Quincke 497.

R.

Raab 502.
 Rabl 460.
 Rabow 334.
 Radziszewski 218.
 Radziewanowski 213.
 Rahn 87.
 Raimondi 80.
 Ramsay 389.
 Raschig 220, 221, 230, 231,
 232, 431.
 Raspe 334.
 Rauber-Kopsch 460.
 Raubitschek 502.
 Razes 515, 542.
 Reichardt 57.
 Reichel 331.
 Reichenbach 419, 442.
 Reimer 210, 221, 231.
 — -Tiemann 221, 232.
 Reinfurth, s. Neuberg 256.
 Reinmann 86, 87.
 Reinitzer, F. 47.
 Reiß 327, 445, 497, 503.
 Reithofer 419, 442.
 Reitmair, Stutzer- 260.
 Rened 99.
 Reymann 442.
 Reymann-Nymann 414.
 Rhazes 5.
 Rhenius 676.
 Richter 544, 714.
 — Gedeon, Chem. Fabr. 299.
 — E. 295.
 — P. 325, 546.
 Rideal, Slater- 427.
 Riecke 546, 634.
 Rieer 490.
 Riegel 331.
 Riehl 543, 546.
 Rijn, J. J. L. van 41.

Rimmel 714.
 Rising-Stieglitz 218.
 Ritser 86.
 Robbins 290.
 Robertson 377.
 Robolski 675, 676.
 Rochaix 332.
 Rochussen 208.
 Roese-Herzfeld 260.
 Roesler 234.
 Roebler u. Haßlacher 294.
 Rohden 208, 476.
 Röhm-Haas 375.
 Rohrer 557.
 Römer, Much- 331.
 Rona 490.
 — Hübner- 382.
 Rordorf 46.
 Rose 244, 254, 704.
 Rosenberg, Bredt- 223.
 Rosenfeld 447, 465, 487.
 Rosenstiehl 254.
 Rosenthal 314.
 Rosenthaler, L. 41.
 — R. 31.
 Rossel 221.
 Rossi 714.
 Rothmund-Burgstaller 312.
 Rotky 381.
 Rotten 336.
 Rotter 333.
 Rouge, P. 251.
 Rour-Bertrand Fils 6, 208,
 714.
 Rowland 441.
 — Macfadyan 417.
 Rudolfi 320.
 Rügheimer 216.
 Runge 428.
 Runwald 332.
 Rupe 254, 392.
 Rykiner 475.

S.

Saalfeld 122, 544, 633.
 Sabatier-Senderens 105.
 Sabbatani 61.
 Saccharinfabrik vorm. Fahl-
 berg, Liszt u. Co. 302.
 Sachsse u. Co. 239, 327, 334,
 375.
 Sack, E. 53.
 Saisawa 441.
 — Croner- 431.
 Saleski, Nencki- 304.
 Saliceto 543, 546.
 Salkowski 263.
 Salomon 497, 498.
 Salvado Company 324.
 Samberger 468, 471, 476.
 Sanctis, G. de 114.
 Sandow 569.
 Sandoz 63.
 Sarason 219, 315, 316, 320,
 375.
 Sarg 104.
 Sawyer 714.
 Scala 86, 87.
 Schaal 132.

Schäffer 431, 442.
 Schalenkamp 318, 321.
 Schanz 746
 Scheele 88, 287.
 Scheible-Croner 341.
 Scheibler 54.
 Schein 541.
 Scheitlin 339.
 Schellenberg 333.
 Schelenz 50.
 Schelenz-Ahlgreen 546.
 Schenk 294, 476.
 Schering 210, 235, 423, 430.
 Scheurlin 413.
 Schicmann 441, 442.
 Schicmann-Landau 435, 436, 438.
 Schicmann-Neufeld 431.
 Schill 442.
 Schill-Fischer 417.
 Schimmel u. Co. 6, 208, 210, 217, 218, 219, 220, 233, 239, 388, 634, 702, 706.
 Schindelmeiser 217.
 Schlaugk 296.
 Schleich 82, 587.
 Schlenk 476.
 Schlenker 476.
 Schlesinger 496.
 Schlüter, Marcusson 110.
 Schmedes siehe Mannich.
 Schmid 87.
 — A. 86.
 Schmidt 328, 424, 442.
 — C. 115.
 — E. 41.
 Schmidt-Haensch 93.
 Schmidt, Tiemann-214, 216, 217.
 — — Tschirch- 45.
 Schmiedeberg 492.
 Schmitz 215, 217, 239.
 Schnetzler 714.
 Schneider 328, 429, 430, 441, 442.
 Schneiderlin 333.
 Schneider, Lübbert- 422.
 Schnutgen 321.
 Schoeller 442.
 — Schrauth 275, 423, 438.
 Scholz 503.
 Schönbein 305.
 Schönfeld, Freund- 213.
 Schorkommer 222.
 Schottelius 432, 437, 442.
 Schrauth 63, 64, 65, 68, 69, 70, 72, 81, 132, 277, 278, 442.
 Schrauth-Schoeller 274, 423, 438.
 Schülke-Mayr 71, 431.
 Schultz 634.
 Schultz, G. 254.
 Schultz, Göttemann 224, 235.
 Schulz-Heumann 251.
 Schulz 145.
 Schulz-Adler 651, 653.
 Schumacher 79, 437, 442, 476.

Schumburg 425, 442.
 Schütz 545.
 Schwedes, Mannich- 327.
 Schweinfurter chem. Fabr. 241.
 Schwenkenbecher 78, 497, 498.
 Seelig 216, 218.
 Seeling, Moser- 343.
 Segall, Buchner- 427, 440.
 Seidenschnur 67.
 Seifert 373.
 Seligmann 414, 428, 442.
 Seligschn 675, 676.
 Sell 260.
 Selter 426, 442.
 Semmler 208, 210, 235, 242.
 Senator 476.
 Senderens, Sabatier- 105.
 Serger 333.
 Serullas 262.
 Shermann, Marpmann- 93.
 Shorter 374.
 Shukoff 109.
 Sieber 87, 309.
 Siebert 274.
 Siegert 486.
 Siegfeld 94.
 Siemens-Halske 306, 335.
 Sigmund 87.
 Silber, Ciamician 222, 225.
 Silva 88.
 Simon 208, 242, 418, 442.
 Singer 500.
 Sjöa 442.
 Sjöa-Törnell 420.
 Skita 235.
 Skopnik 90.
 Slater-Rideal 427.
 Sobotka 477.
 Solmer 103.
 Société chim. des usines du Rhône 241.
 — franç. de l'ind. chimique 241.
 Solger 474, 476.
 Semmer 109, 221, 233, 469, 476.
 Semmerfeld 714.
 Spaeth 103.
 Späth 87.
 Speck 436, 442.
 Speier, Fischer- 218, 220, 229.
 Spendrup 268.
 Spiegler 490, 493, 503.
 Spieker 105, 106.
 Spindler 57.
 Spiro 333.
 — Asher- 393.
 Splittgerber, Cantzler- 382.
 Sponagel, Ulmann- 224.
 Sprague 495.
 Spring 380.
 Stacey, Mann- 263.
 Stabler 404.
 Stanek 299.
 Stange, Holde- 91.
 Stanley, Meerkott- 339.
 Stefan 409.

Steffan, M. 381.
 Steiner 476.
 Steinhart 444.
 Stenhouse 221.
 Stephan 320.
 Stephan-Helle 214.
 Stephan, Walbaum 216.
 Stern 476.
 Stieglitz, Rising- 218.
 Stiehl 235.
 Stöcker, Nencki- 224.
 Stöhr 460.
 Stoltzenberg 298.
 Störner 130.
 Storp, Aumann- 334.
 Strache 76.
 Strandberg 476.
 Stratz 714.
 Stutzer-Reitmair 260.
 Stüve 496.
 Suarez 502.
 Sudborough, Meyer- 219.
 Suman 651, 652, 653, 654.
 Süpfle 415, 425, 432, 437, 442.
 Sutton 476.
 Sykes 268.
 Symanski 428, 442.

T.

Tachau, Emden- 308.
 Tadtherz 499.
 Tanatar 298, 301, 315.
 Tappeiner 32, 41, 502.
 Tchujaeff 218.
 Tempelaar 405.
 Tendian 497.
 Terpinwerk 214, 216, 234.
 Terray, 307.
 Tete 502.
 Thal 65.
 The Clayton Aniline Co. Ltd. 217, 230.
 Theimer, Grün- 91.
 The Roessler-Haßlacher Chemical Comp. 335.
 Thénard 292, 419, 442.
 Thiele 442.
 Thiele-Wolf 417, 421.
 Thieme, Harries- 90, 220.
 Thimm 714.
 Thöle 468, 477.
 Thoms, Moeller- 41.
 Thormählen 500.
 Tibull 515.
 Tiemann 210, 217, 224, 235, 236, 404.
 Tiemann-Herzfeld 220, 221.
 Tiemann-Koppe 221.
 Thiemann-Krüger 223, 235, 236.
 Tiemann, Reimer- 221, 232.
 Tiemann-Schmidt 214, 216, 217.
 Tingle 219.
 Töl 216.
 Tollens, Feilitzen- 257.
 Tomaszewski 537, 539, 545.
 Tommasi 309.

Tornal 321.
 Törnell 442.
 — Sjöa- 420.
 Toulouse 405.
 Tralle 268.
 Traub 221.
 Traube 292.
 Trillat 427, 442.
 Triller 383.
 Trommsdorf 6, 633.
 Tropolowitz 144, 159.
 — Unna- 138.
 Trotulla 5.
 Trümmer 333.
 Truttwin 36, 252, 535.
 Tschirch 43, 44, 45, 53.
 Tschirch-Lüdy 46.
 Tschirch-Schmidt 45.
 Tsuchiya, Berger- 297.
 Tunberg 402.
 Twitchell 96.

U.

Ubbelohde-Goldschmidt 65.
 Uhlenhuth 442.
 Ullmann 236.
 Ullmann-Sponagel 224.
 Ungermann 333.
 Unna 99, 102, 121, 130, 136,
 137, 138, 139, 141, 143,
 144, 145, 146, 150, 151,
 152, 154, 156, 157, 159,
 160, 161, 163, 342, 352,
 375, 376, 379, 382, 461,
 464, 465, 466, 472, 477,
 479, 480, 481, 483, 484,
 487, 488, 489, 491, 494,
 504, 630.
 Unna-Beiersdorf 159.
 Unna-Golodetz 154.
 Unna-Merian 152, 154.
 — Pinkus, G.- 156, 157.
 — P. jun. 151.
 Unna-Tropolowitz 138.
 Urbain siehe bei Verley 217.
 Urban 373.

V.

Vahlen 538, 545.
 Valenta 250.
 Valentin 404, 405, 406.
 Vanderlinden 442.
 Vanderlinden-de Buck 427.
 Vanino-Herzer 304.
 Vaschide 405.
 Vendome 502.
 Verein für chemische und
 metallurgische Produk-
 tion 296.
 Vereinigte Fabriken für La-
 boratoriumsbedarf 302.

Verley 235.
 Verley-Bölsing 217.
 Verley-Urbain-Feige 217.
 Verona Chemical Co. 221,
 222, 233.
 Vieth 67.
 Vincent 235.
 Vogel 434.
 — v. 11, 41.
 Voiry, Bouchardat- 215.
 Völcker 99.
 Volhard 218.
 Vallet 417.
 Vollmer 634.
 Valois 515.
 Voogt, de 407, 442.
 Voracek 290.
 Vorländer 294.
 Vorster u. Grüneberg 318.

W.

Wächter 341.
 Wagner 268, 382.
 Walbaum 210.
 — Bertram- 216, 217.
 Walbaum-Stephan 216.
 Walbum 328.
 Waldeyer 485.
 Wallach 208.
 — A. 215.
 — O. 210, 242.
 Waller 295.
 Walter 427.
 Walton 294, 295.
 Wandt, van der, Geitel-101.
 Wanz siehe Bamberg 335.
 Wartenberg 87.
 Wasicky, R. 8, 11, 13, 14,
 41.
 Weber-Fechner-Gesetz 410.
 Weger 220.
 Wehmer, C. 41.
 Weidenfeld 503.
 Weinwurm 113.
 — S. 33.
 Weiß 477.
 — Harries- 337.
 Weißgerber 227, 238.
 Weitz 235.
 Weizmann 217, 230.
 Welde, Merling- 236.
 Wells 479.
 Wenner, Ullmann- 232.
 Wertheimer 676.
 Weyl 337.
 Weyrauch 89.
 — Grün- 91.
 White 295.
 Wichelhaus 257.
 Widmark 477.
 Wiesner, J. 41, 44, 48, 49.
 Willstätter 298, 379.
 Wilson 104, 134, 138.

Wilson, E. 137.
 Wiltner, F. 132.
 Winckel 383.
 Windaus, 52.
 Windisch 256, 263.
 Winkler 260, 477.
 Winter 633.
 Winternitz 321, 497.
 Wislicenus 218.
 Witt-Lehmann 254.
 Wittstein 714.
 Wobsa 477.
 Wolf 337, 430, 442.
 Wolfbauer 93.
 Wolfenstein 304, 392, 539.
 — Loewy 383.
 Wolf, Fischer, F.- 312.
 — Thiele 417, 321.
 Wolfhügel 416, 419, 441,
 442.
 — Koch 416.
 Wollermann 323.
 Wolter 291.
 Wolters 544, 545, 546.

X.

Xylander 428, 442.
 — Uhlenhut- 420.

Y.

Young 260.
 Yssel de Schepper-Geitel 85.
 Yung 442.
 — Pictet- 417.

Z.

Zambeletti 320.
 Zart 254.
 Zeiß 93.
 Zeitschel 217, 230.
 — Hesse- 217.
 Zellpech 319.
 Zerner 501.
 Zernick 323, 334.
 Zerr-Rübenkampf 254.
 Zeynek 487.
 Ziegler 381, 438.
 Zinke-Lieb 47.
 Ziveri 477.
 Zörnig, H. 41.
 Zsigmondy 376, 378.
 Zucker 315.
 Zumbusch 488.
 Zwaardemaker 391, 401,
 404, 405, 406.
 Zwenger 220.
 Zwicky, Boßhard- 341, 342,
 343.
 Zwonitzky 477.

THE LIBRARY

University of California, San Francisco

This book is due on the last date stamped below.
Patrons with overdue items are subject to penalties.
Please refer to the Borrower's Policy for details.
For phone renewals – call (415) 476-2335
within five days **before** the due date.
All items are subject to recall after 7 days.

*book was
damaged / ACT*

28 DAY

JAN 18 1997

RETURNED

JAN 22 1997

6406659



3 1378 00640 6659

nrsh

42355

